

Marek KUŁAŻYŃSKI

BADANIA STABILNOŚCI OLEJU SMAROWEGO
W SILNIKACH WYSOKOPREŻNYCH

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
Doc.dr hab.inż. Józefa Lipmana
w Instytucie Chemii i Technologii
Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej

W r o c ł a w - 1977

Panu

Doc.dr hab.inż. Józefowi Lipmanowi
składam serdeczne podziękowanie za
opiekę oraz pomoc w rozwiązywaniu
problemów badawczych.

S P I S T R E Ś C I

	str
W s t ę p	4
I CZEŚĆ LITERATUROWA	7
1. Charakterystyka zmian zachodzących w oleju w trakcie jego eksploatacji w silnikach wewnętrznego spalania.	7
1.1. Wpływ utlenienia oleju silnikowego na zmianę jego własności eksploatacyjnych.	14
1.2. Czynniki sprzyjające utlenieniu oleju silni- kowego w czasie eksploatacji.	20
2. Chemizm i mechanizm reakcji zachodzących w eksplo- atowanym oleju silnikowym.	25
3. Wpływ składu strukturalno grupowego eksploatowane- go oleju silnikowego na zmiany jego własności sma- rowniczych.	35
4. Badania aplikacyjne olejów silnikowych.	44
II CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	50
1. Metodyka prowadzenia badań.	50
1.1. Metodyka poboru próbek oleju do analizy.	51
1.2. Metodyka analizy pobranych próbek oleju oraz wkładów filtracyjnych.	54
2. Charakterystyka i własności badanego środka smarowego.	57

3. Metody analityczne stosowane w badaniach olejów.	60
3.1. Podstawowe oznaczenia fizykochemiczne.	60
3.2. Ocena własności smarnych.	61
3.3. Oznaczenie składu grupowego oleju metodą chromatografii eluencyjnej.	61
3.4. Oznaczenie składu strukturalno grupowego.	63
3.4.1. Oznaczenie składu strukturalno grupowego wg metody ASTM oraz n.d.M.	63
3.4.2. Badania w podczerwieni.	64
3.4.2.1. Oznaczenie procentowej zawartości węgli występujących w strukturach parafinowych naftenowych i aromatycznych.	64
3.4.2.2. Oznaczenie zawartości grup metylowych.	65
3.4.3. Badania w ultrafiolecie.	67
3.4.3.1. Oznaczenie zawartości węgli aromatycznych jedno-, dwu i trójpierścieniowych.	67
3.4.3.2. Oznaczenie zawartości węgli aromatycznych w strukturach naftalenowych, fenantrenowych i antracenowych.	68
3.5. Badania derywatograficzne.	69
3.6. Analiza zanieczyszczeń metalicznych pochodzących ze zużycia materiału konstrukcyjnego silnika.	71
4. Badania wkładów filtracyjnych współpracujących ze środkiem smarowym.	72

5. Omówienie wyników przeprowadzonych badań.	73
5.1. Zmiany własności reologicznych.	74
5.2. Ocena własności smarnych eksploatowanych olejów silnikowych.	89
5.3. Badanie składu grupowego.	91
5.4. Badanie składu strukturalno grupowego.	95
5.4.1. Badania w podczerwieni.	97
5.4.2. Badania w ultrafiolecie.	103
5.5. Badania derywatograficzne.	106
5.6. Określenie intensywności zużycia elementów konstrukcyjnych silnika na podstawie analizy zanieczyszczeń metalicznych w oleju.	110
6. Omówienie wyników badań wkładów filtracyjnych.	123
7. Dyskusja wyników.	126
8. Matematyczna analiza wyników.	128
9. Wnioski.	140
10. Podsumowanie.	142
III LITERATURA	145

W S T Ę P

Ocena jakości olejów stosowanych do smarowania tłokowych silników spalinowych stanowi istotny czynnik w rozwiązaniu tak ważnego problemu, jakim jest zapewnienie wysokiej sprawności silników przy równoczesnym wzroście ich trwałości i niezawodności.

Producenci silników chcąc sprostać tym wymaganiom wprowadzali nowe rozwiązania konstrukcyjne, oraz nowe materiały lepiej znoszące wzrastające obciążenia cieplne i mechaniczne. Wzrosły zatem również wymagania stawiane olejom smarowym, które w coraz to większym stopniu zaczynały nabierać charakteru jednego z elementów konstrukcyjnych starannie dobieranego do danego typu silnika.

Oleje mineralne otrzymane nawet najnowocześniejszymi metodami rafinacji nie są w stanie spełnić wszystkich wymagań jakościowych. Stwarza to konieczność stosowania odpowiednich dodatków poprawiających własności użytkowe olejów.

Nowoczesne wysokojakościowe oleje silnikowe charakteryzują się:

- dobrymi własnościami smarnymi /zachowują na powierzchni współpracujących elementów trwały film olejowy/,
- odpowiednimi własnościami reologicznymi /efektywnie obniżają zużycie powierzchni trących, zapewniają łatwy rozruch silnika w każdych warunkach, dobrze odprowadzają ciepło wytwarzane w czasie pracy silnika/,
- wysoką odpornością na utlenianie /zapobiegają powstawaniu

produktów utleniania w czasie eksploatacji/.

- skutecznym zabezpieczeniem antykorozyjnym.

W trakcie eksploatacji olej zmienia stopniowo swoje własności. Zmiany te przyjęło się określać w nomenklaturze technicznej - starzeniem oleju.

Procesy zachodzące w oleju podczas eksploatacji doprowadzają do obniżenia jego wartości użytkowej i powodują, że konieczna jest wymiana oleju przepracowanego na świeży.

Zagadnienie optymalnego okresu pracy oleju w silniku ma doniosłe znaczenie zarówno dla ilości zużywanego oleju jak i dla zwiększonego zużycia silników. Problem ten pomimo olbrzymich postępów dokonanych w dziedzinie badania i oceny wartości użytkowej olejów nie został definitywnie rozwiązany.

Wobec braku ustaleń odnośnie racjonalnego okresu eksploatacji oleju w silniku dochodzi do sytuacji, w których dokonuje się wymiany oleju biorąc pod uwagę warunki w jakich pracuje silnik. Sytuacja taka miała miejsce w kopalni miedzi Lubin. Przyjęto tam zasady wymiany oleju po 360 ks /100 godz./ eksploatacji, uzasadniając to pracą silnika w warunkach znacznych przeciążeń, wysokiej temperatury otoczenia, zwiększonej wilgotności oraz zapylenia atmosfery.

Powstał więc problem czy wymieniany olej był faktycznie olejem nieprzydatnym w dalszej eksploatacji.

Podjęto pracę, której celem było określenie zmian zachodzących w oleju silnikowym Superal 11WW podczas jego eksploatacji w pełnogabarytowym silniku wysokoprężnym SW-400.

Ocenę oleju prowadzono w oparciu o następujące ustalenia:
- zmiany w zakresie własności reologicznych,

- badanie zanieczyszczeń metalicznych pochodzących ze zużycia materiału konstrukcyjnego silnika,
- badanie własności smarnych,
- określenie przebiegu procesu utlenienia poprzez analizę widma oleju w podczerwieni,
- zmiany w zakresie składu strukturalno-grupowego,
- wyznaczenie temperatur efektów cieplnych reakcji utlenienia i rozkładu poprzez badania derywatograficzne.

Analizie poddawano próbki oleju eksploatowanego w cyklach 360 ks /100 godz./.

W wykonanych badaniach zmiany własności oleju powstałe na skutek eksploatacji, jak przewidywano nie obniżyły w sposób istotny wartości użytkowej oleju. W wyniku tego możliwe było przeprowadzenie badań oleju eksploatowanego w cyklach stopniowo wydłużanych aż do 1800 ks /500 godz/.

Wyniki uzyskane z pomiaru pewnych charakterystycznych węzłów analitycznych pozwoliły przy zastosowaniu metod matematycznych na hipotetyczne określenie żywotności oleju.

I CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Charakterystyka zmian zachodzących w oleju w trakcie jego eksploatacji w silnikach wewnętrznego spalania.

Wysokojakościowe silnikowe oleje smarowe stanowią kompozycję składającą się głównie z oleju bazowego oraz kilku do kilkunastu procent odpowiednich dodatków uszlachetniających. Wprowadzenie dodatków do olejów jest konieczne, ponieważ oleje bazowe nie zawierają wszystkich składników, które spełniałyby wymagania stawiane olejom smarowym. Niemniej jednak własności chemiczne i fizykochemiczne olejów silnikowych zależą przede wszystkim od składu grupowego węglowodorów wchodzących w skład oleju bazowego /1; 2/.

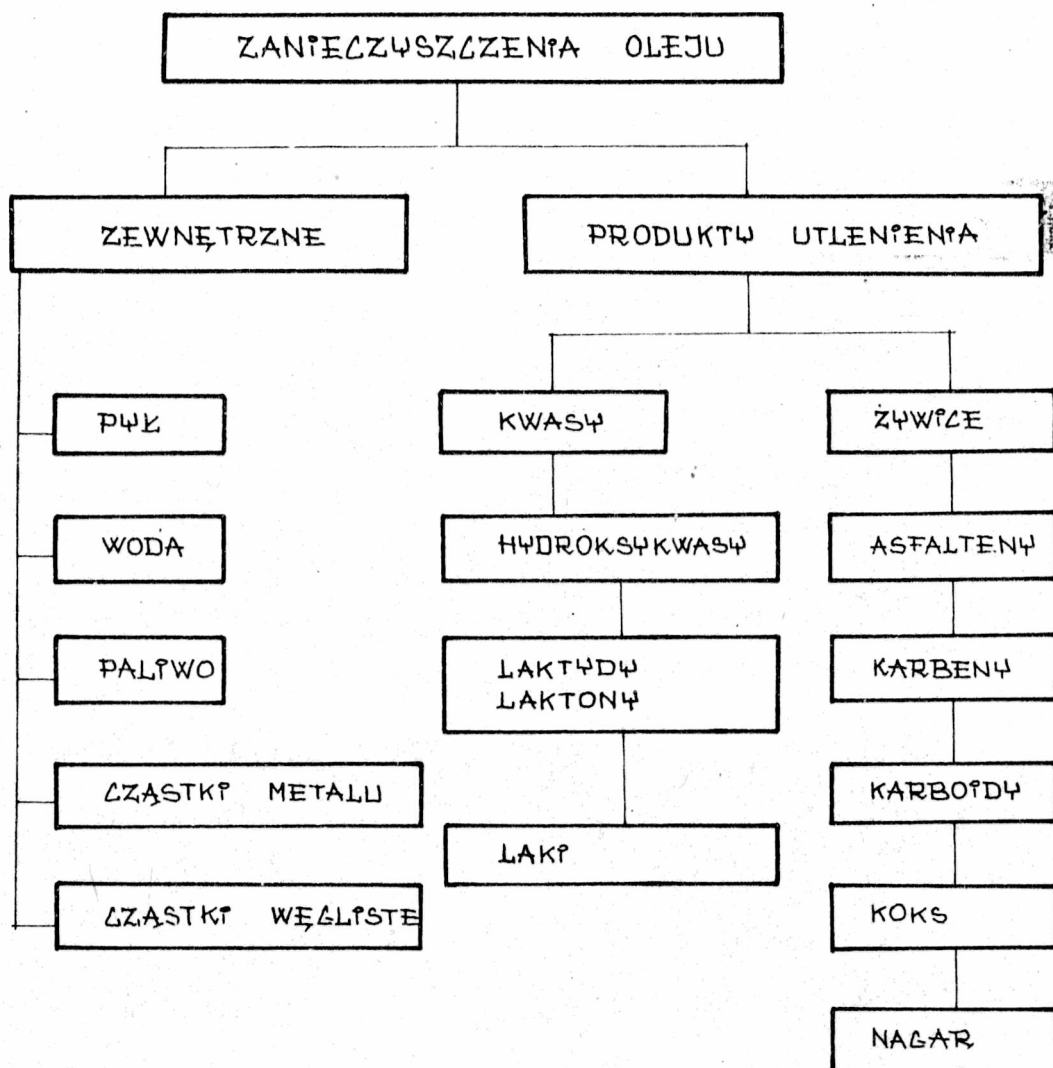
Podczas pracy oleju w silniku ulegają zmianie jego własności. Jest to spowodowane zmianami, które określa się ogólnie pojęciem starzenia oleju. Zmiana własności oleju w czasie jego użytkowania spowodowana jest nagromadzeniem się w nim różnego rodzaju zanieczyszczeń.

Substancje, którymi zanieczyszcza się olej w czasie pracy możemy podzielić na dwie grupy /rys.1/:

- zanieczyszczenia zewnętrzne
- produkty utlenienia.

Do pierwszej grupy zanieczyszczeń należy zaliczyć substancje, które nie są produktami powstającymi z przemian, jakim ulegają składniki oleju pod wpływem utlenienia.

W skład drugiej grupy zanieczyszczeń wchodzi produkty utlenienia oleju.



Rys.1. Podział zanieczyszczeń występujących w oleju w czasie jego eksploatacji.

Zanieczyszczenia w postaci cząstek pyłu i kwarcu przedostają się do oleju wraz z zasysanym powietrzem. Ilość tego typu zanieczyszczeń świadczy o stopniu zapylenia otaczającej atmosfery, sprawności filtracji powietrza, oraz o nieszczelności układu olejowego. Zawarta w pyłe krzemionka zarysowuje powierzchnie elementów konstrukcyjnych silnika zwiększając tym samym współczynnik tarcia. Woda może występować w oleju w postaci rozpuszczonej /w granicach dziesięciotysięcznych lub tysięcznych części procentu/ oraz w postaci zemulgowanej /3/. Ilość wody, którą zdolny jest zemulgować olej zależy od jego lepkości, temperatury oraz od ilości substancji obniżających napięcie powierzchniowe, które są obecne w oleju. Woda może przedostawać się do oleju wraz z zasysanym powietrzem lub może ona pochodzić z kondensacji gazów spalinowych, które przedostają się do układu olejowego silnika.

Zanieczyszczanie się oleju paliwem ma miejsce w przypadku niezupełnego spalania paliwa. Mało lotne składniki paliwa w przypadku niecałkowitego spalania ulegają krakowaniu /w wyniku czego zwiększa się ilość tworzącego nagaru/ lub też przechodzą do miski olejowej wymywając przy tym olej z powierzchni smarowanej. Rozcieńczenie oleju paliwem pogłębia się w przypadku większego zużycia silnika.

Wraz z postępującym procesem zużycia elementów konstrukcyjnych silnika zwiększa się w oleju ilość cząstek metalicznych. Zanieczyszczenia te pochodzą ze zużycia wszystkich części elementów konstrukcyjnych, do których dociera czynnik smarujący.

W zależności od stopnia utlenienia oleju wzrasta jego

zdolność do koksovania /4/. Związany jest z tym wzrost zawartości cząstek węglistych w oleju.

Największy procent zanieczyszczeń oleju silnikowego stanowią produkty utleniania oleju /5 ~ 10/. Związki tworzące się podczas utleniania olejów można podzielić na obojętne i kwaśne. Do obojętnych należą: alkohole, aldehydy, ketony, estry, żywice i asfalteny. Tworzące się w czasie utlenienia olejów związki o charakterze kwaśnym, to kwasy organiczne, keto i oksykwasy oraz fenole.

Tworzenie kwasów jest jednym z podstawowych kierunków reakcji utlenienia węglowodorów wchodzących w skład olejów mineralnych.

Przyjmując za kryterium oceny zanieczyszczeń ich rozpuszczalność w oleju można je podzielić na rozpuszczalne i nierozpuszczalne w oleju. Rozpuszczalnymi w oleju są: wielkocząsteczkowe kwasy karboksylowe, naftenowe i aromatyczne, fenole, estry, laktony, laktydy, żywice, sole kwasów naftenowych, paliwo. Substancje zanieczyszczające olej, które są w nim nierozpuszczalne to: sadza, karbeny, karboidy, koks, nagar, pył, produkty zużycia zespołów konstrukcyjnych silnika.

Związki, które są częściowo lub całkowicie nierozpuszczalne w oleju tworzą w nim emulsje, zawiesiny i osady, natomiast substancje rozpuszczalne powodują ciemnienie oleju.

Wśród zanieczyszczeń występujących w oleju rozróżnia się zanieczyszczenia organiczne /mające swoje źródło w produktach rozkładu termicznego, utlenienia, polimeryzacji oleju i w produktach częściowego spalania paliwa/ oraz zanieczyszczenia nieorganiczne /pył, produkty zużycia elementów konstrukcyjnych

silnika, woda/.

Na szybkość zmian własności użytkowych oleju wpływa wiele czynników:

- sposób konstrukcji silnika i jego aktualny stan techniczny,
- gatunek oleju stosowanego do jego smarowania /rodzaj i ilość obecnych w nim dodatków/,
- własności fizykochemiczne paliwa,
- warunki eksploatacji silnika,
- sprawność układu filtracyjnego oleju, paliwa oraz powietrza,
- ilość oleju znajdującego się w obiegu.

Powyższe czynniki decydują o szybkości przebiegu procesu starzenia oleju.

W czasie eksploatacji olej w silniku podlega również procesom odwrotnym do starzenia, to jest odświeżaniu.

Odświeżanie polega na uzupełnianiu oleju eksploatowanego porcjami świeżego oleju oraz oczyszczaniu oleju przez układ filtracyjny.

Ilość oleju pracującego w silniku ulega zmianie na skutek spalania części oleju w czasie eksploatacji, jak również przez wycieki oleju z układu smarowania przez różnego rodzaju nieszczelności.

W wyniku zmian występujących w oleju pod wpływem: odparowania, utlenienia, krakowania, polimeryzacji tworzą się różne osady. Powstawanie ich jest uzależnione od warunków, które panują w danej części silnika. Mechanizm tworzenia osadów w silniku wysokoprężnym został przedstawiony na rys.2 /11/.

Każdy z produktów spalania paliwa i oleju smarowego oraz produkty częściowego utlenienia, są wyszczególnione od źródła aż

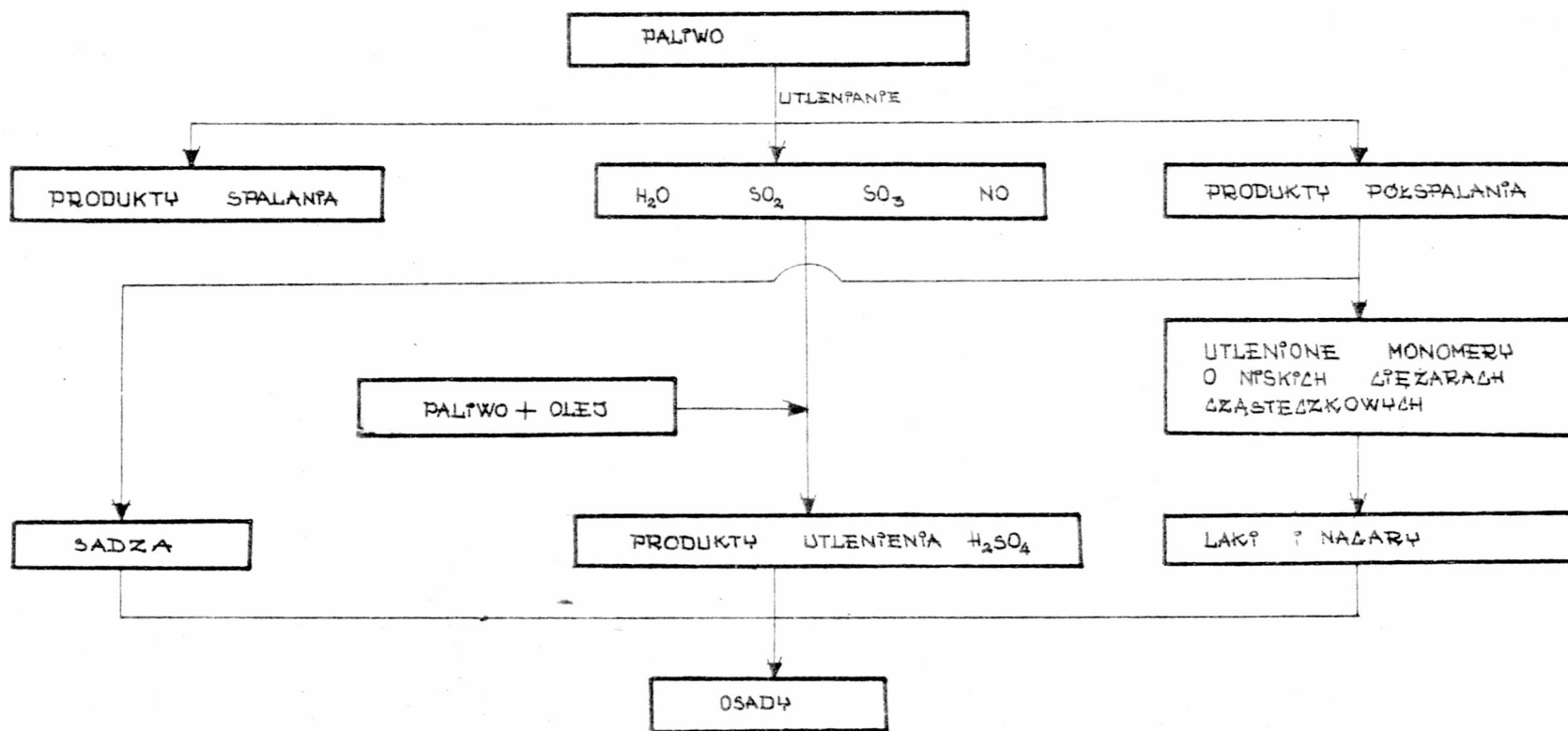
do końcowej przemiany w osad.

W czasie spalania oleju napędowego, nadmiar tlenu obecnego w komorze spalania promotuje konwersję siarki do dwutlenku siarki, a następnie do trójtlenku siarki. Połączenie trójtlenku siarki z wodą /powstającą również w czasie spalania/ powoduje powstanie kwasu siarkowego. Zarówno SO_3 jak i H_2SO_4 reagują z olejem smarowym na powierzchni gorących części silnika. Olej zostaje częściowo utleniony a produkty w nim nierozpuszczalne pozostają na gorącej powierzchni metalu. Utworzony w ten sposób osad określany jest jako substancja węglowa lub lak. Powstaje on głównie w strefie pierścieni tłokowych. Produkty utlenienia oleju po zetknięciu się z gorącym tłokiem oraz z niespalonym paliwem tworzą osady, które określane są jako nagar /12/.

Głównymi składnikami nagaru są produkty spalania i skoksowania oleju silnikowego oraz zanieczyszczenia paliwa. Ponadto nagar zawiera zawsze cząstki pyłu przedostające się do komory spalania wraz z powietrzem. Nagar tworzy się w postaci mniej lub bardziej porowatej powłoki smolistej, matowej lub szklistej. W zależności od miejsca i warunków powstawania, ulega on wypalaniu albo odkłada się coraz grubsza warstwą przybierając różny wygląd. /13/

Barwel i współpracownicy /11/ przeprowadzili badania nad określeniem pochodzenia osadów przy użyciu izotopów promieniotwórczych wprowadzonych do paliwa oraz do oleju. Stwierdzili oni, że 90 % osadów powstałych w czasie eksploatacji wywodzi się z oleju, a tylko 10 % pochodzi z paliwa.

W przypadku obecności wody w oleju mogą się wytwarzać



Rys.2. Mechanizm tworzenia osadów w silniku wysokopiętnym.

szlamy. Głównymi składnikami szlamu są olej, woda, produkty utleniania oleju, produkty niecałkowitego spalania, cząstki pyłu oraz zanieczyszczenia metaliczne pochodzące ze zużycia materiału konstrukcyjnego silnika. /14/

Występowanie w oleju dużej ilości substancji w nim nierozpuszczalnych, uniemożliwia spełnianie przez olej jego podstawowego celu, jakim jest smarowanie. Produkty starzenia oleju zmieniają bardzo wyraźnie jego własności eksploatacyjne, zaś decydujący wpływ na tempo procesu starzenia wywiera utlenienie oleju.

1.1. Wpływ utlenienia oleju silnikowego na zmianę jego własności eksploatacyjnych.

W czasie eksploatacji pod wpływem różnych czynników, olej silnikowy zmienia swoje własności ulegając starzeniu. Jedną z głównych przyczyn starzenia oleju silnikowego jest jego utlenienie w warunkach pracy silnika.

Wszystkie oleje przy działaniu wysokiej temperatury, a szczególnie w obecności tlenu, pogarszają swoje pierwotne własności. Intensywność oraz głębokość tych zmian, zależy od składu chemicznego oleju oraz od warunków eksploatacji, a mianowicie: temperatury, stężenia tlenu, czasu, katalitycznego wpływu metali i innych. /15/

Tlen już w temperaturze 323 - 333 K /50 - 60 °C/ zaczyna reagować z poszczególnymi składnikami oleju. Natomiast w temperaturze 423 K /150 °C/ i wyższej, proces utlenienia przebiega bardzo intensywnie. Pod działaniem bardzo wysokich temperatur 573 - 623 K /300 - 350 °C/ i wyższych wraz z procesami

utlenienia przebiegają różne reakcje rozkładu termicznego węglowodorów zawartych w oleju. /16/

W wyniku utlenienia oraz termicznego rozkładu oleju, zwiększa się stężenie obecnych w nim kwasów organicznych oraz powstają nowe związki, które nie były obecne w oleju świeżym. Olej utleniony zmienia swoją barwę /ciemnieje/, zwiększa się jego lepkość, oraz tworzą się w nim osady. W silnikach wewnętrz-
nego spalania istnieją różne warunki utlenienia oleju.

Na większości gorących współpracujących elementów konstrukcyjnych silnika, procesy utlenienia przebiegają w cienkiej warstwie oleju. W przewodach układu olejowego oraz w karterze silnika, utlenienie zachodzi w całej objętości, natomiast w wewnętrznych częściach silnika utlenianiu ulega wytworzona mgła olejowa.

Mineralne oleje smarowe składają się z mieszaniny węglowodorów aromatycznych, naftenowych i parafinowych o ciężarze cząsteczkowym od około 300 do 1000. W olejach są również obecne związki zawierające siarkę i azot. Ich ilość zależy od pochodzenia ropy użytej do wytworzenia danego oleju, oraz od procesu zastosowanego przy jego produkcji. /17/

Poszczególne grupy węglowodorów reagują z tlenem w odmienny sposób, tworząc przy tym różne produkty reakcji.

Czernożukow i Krejn /6, 18/ przedstawili schemat utlenienia węglowodorów obecnych w oleju stwierdzając, że proces utlenienia przebiega w pierwszej fazie z utworzeniem nadtlenków.

Według Czernożukowa i Krejna /6, 18/ w wyniku utlenienia węglowodorów aromatycznych z krótkimi łańcuchami bocznymi powstają nadtlenki, fenole, asfalteny i karbeny.

Nadtlenki i fenole są rozpuszczalne w oleju, natomiast asfalteny i karbeny są w nim nierozpuszczalne.

Węglowodory szeregu parafinowego oraz naftenowego, a także węglowodory aromatyczne z długimi łańcuchami bocznymi utleniają się, wytwarzając głównie produkty kwaśne.

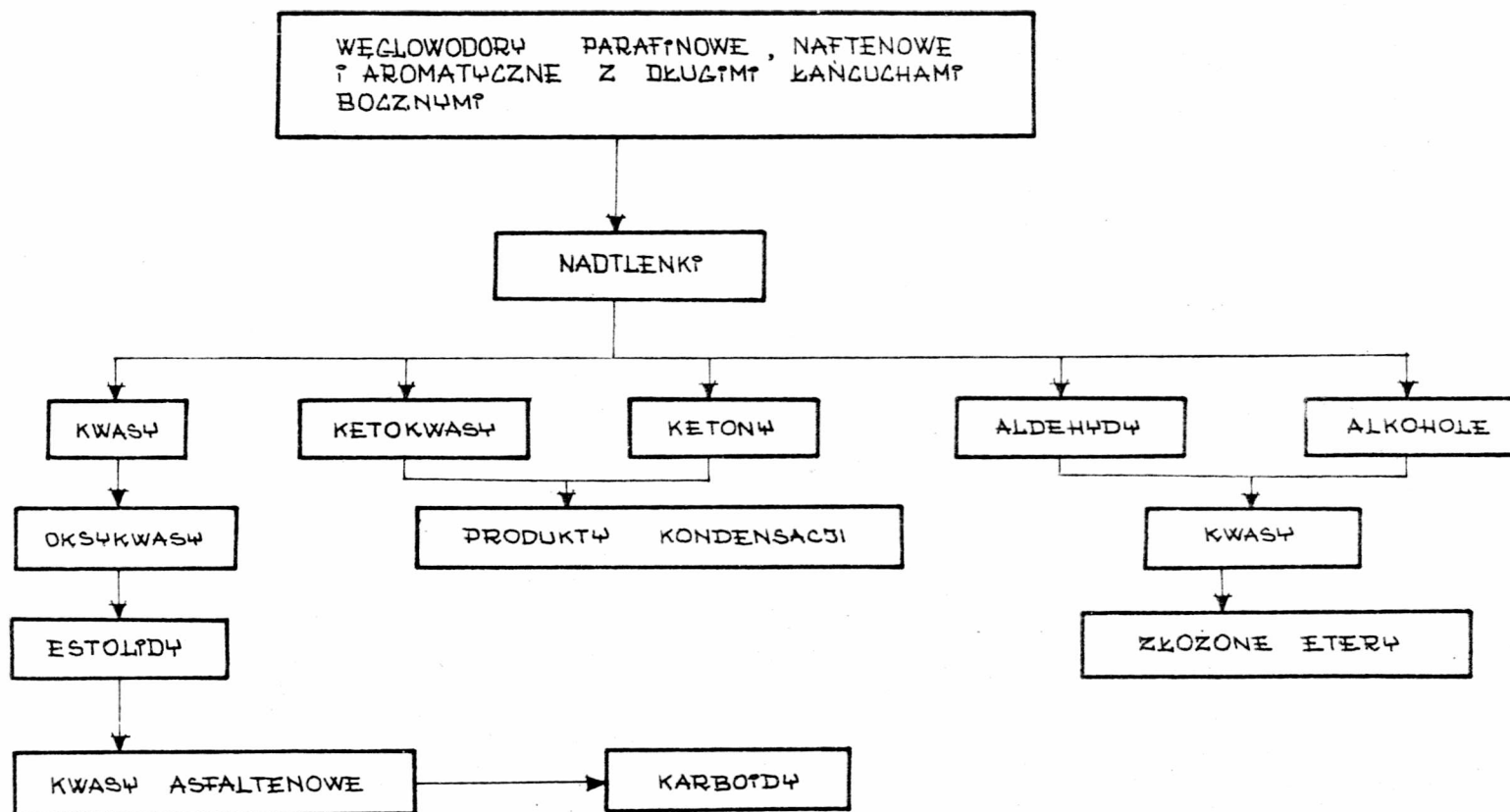
W zależności od budowy węglowodorów oraz warunków utlenienia występują różnice w wytwarzających się produktach, co zostało przedstawione na rysunku 3.

Jak widać z rysunku 3 w czasie utleniania oleju tworzą się związki obojętne i kwaśne. Do produktów utlenienia o charakterze obojętnym należą alkohole, aldehydy, ketony, estry, żywice oraz asfalteny. Alkohole i estry nie wpływają ujemnie na właściwości olejów. Aldehydy i ketony mogą tworzyć produkty kondensacji, w następstwie czego może wzrosnąć lepkość oleju. W obecności żywic i asfaltenów wzrasta lepkość i zdolność olejów do koksowania. Ponadto przy tworzeniu się asfaltenów oraz produktów ich kondensacji /karbenów/ pojawiają się w oleju ciemne osady.

W procesie utlenienia olejów mineralnych można wyodrębnić kilka okresów. Różnią się one między sobą szybkością utlenienia jak również charakterem zmian zachodzących w oleju.

Pierwszym z nich jest okres indukcyjny. Utlenienie oleju zachodzi bardzo wolno i brak jest widocznych zmian w oleju. Czas trwania tego okresu zależy od chemicznego składu oleju oraz w znacznej mierze od warunków pracy tzn. temperatury oraz katalitycznego wpływu różnych czynników.

Drugi okres to szybko rozwijający się proces utlenienia. Charakterystyczne dla tego okresu jest wydzielanie się ciepła oraz intensywne powstawanie produktów utlenienia oleju.



Rys.3. Schemat utleniania węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych z długimi łańcuchami bocznymi.

Powoduje to ciemnienie oleju. Przyczyniają się do tego produkty rozpuszczalne w oleju, natomiast produkty w nim nierozpuszczalne tworzą szlamy i osady. Początkowo pojawia się osad stonkowo jasny i lepki, który ciemnieje na skutek działania czynnika utleniającego oraz temperatury. Produktami głębokiego utlenienia oleju są karboidy, karbeny i asfalteny. Związki te tworzą osad ciemny i ziarnisty. Przy smarowaniu elementów współpracujących w wysokich temperaturach cienką warstwę oleju, tworzy się początkowo osad kleisty, który pod wpływem dalszego utleniania przyjmuje konsystencję laku.

Ostatni okres utlenienia oleju charakteryzuje się znikomym przyrostem produktów utlenienia. Można to tłumaczyć prze-reagowaniem wszystkich węglowodorów występujących w oleju, które były podatne na utlenienie. Ponadto w wyniku utlenienia związków organicznych powstawały fenole, które przeciwdziały utlenieniu innych węglowodorów. /15/. Substancje, które przeciwdziałają i hamują proces utlenienia oleju określane są w literaturze jako inhibitory utlenienia.

W silnikach wewnętrznego spalania, olej, który jest narażony na działanie tlenu, znajduje się w cienkiej warstwie na nagrzanej powierzchni metalu, przy czym zachodzi częsta wymiana oleju. W takich warunkach proces utlenienia zachodzi przy silnym parowaniu oleju z utworzeniem produktów w stanie gazowym. Równocześnie zachodzi odkładanie się osadów typu laków na nagrzanych elementach konstrukcyjnych silnika.

W nowoczesnych olejach silnikowych dodaje się do oleju bazowego dodatki uszlachetniające, których celem jest między innymi utrzymywanie smarowanych części silnika w stanie czys-

tym, zapobieganie powstawaniu osadów, zubożnianie związków kwaśnych powstających w czasie eksploatacji oleju oraz inhibowanie procesu utlenienia oleju. /19/

W wyniku utlenienia oleju silnikowego powstają związki o charakterze kwaśnym, które wraz z nadtlenkami ujemnie oddziałują na materiał konstrukcyjny silnika zwiększając jego zużycie wynikające z korozji. Niektóre z produktów utlenienia oleju są w nim rozpuszczalne, zaś niektóre pozostają całkowicie nierozpuszczalne jak na przykład hydroksykwasy. Produkty utlenienia oleju o charakterze kwaśnym oraz osady utrudniają smarowanie poszczególnych części, przez co wzrasta zużycie tych elementów spowodowane tarciem.

Tworzące się w czasie eksploatacji oleju słabo w nim rozpuszczalne oksy i ketokwasosy osadzają się na smarowanych elementach, filtrach itp. Związki te, osadzając się na silnie rozgrzanych powierzchniach, ulegają utleniającej kondensacji, tworząc twarde osady, które przyjęto nazywać w literaturze estolidami. Osady tego typu przyczyniają się w głównej mierze do wzrostu oporów tarcia pomiędzy współpracującymi elementami silnika przyspieszając tym samym zużycie tych elementów.

Wraz z postępującym utlenieniem oleju silnikowego nagromadzają się w nim znaczne ilości karbenów i karboidów. Tworzą one zawiesinę lub osadzają się na elementach konstrukcyjnych silnika.

Na skutek powstawania w oleju substancji żywicznych, wzrasta gwałtownie lepkość oleju i zmniejsza się jego dopływ do wszystkich węzłów tarcia.

Podwyższona temperatura pracy oleju przyspiesza proces

jego utlenienia. W związku z tym w silniku o większym obciążeniu cieplnym ilość osadów będzie zawsze większa niż w silniku mniej obciążonym. /6, 15/

1.2. Czynniki sprzyjające utlenieniu oleju silnikowego w czasie eksploatacji.

Czynnikiem determinującym przebieg procesu utlenienia jest temperatura. Szybkość reakcji chemicznej wzrasta od dwóch do czterech razy przy wzroście temperatury o 10° . /19/ Temperatura wpływa zarówno na przyspieszenie przebiegu procesu utlenienia oleju, jak też na zwiększenie dyfuzji tlenu w objętości oleju.

W temperaturach rzędu 543 - 573 K /270 - 300 $^{\circ}$ C/ oprócz szybko przebiegających procesów utlenienia oleju występują również procesy termicznego rozkładu węglowodorów.

Według F.A.Kożewnikowej /20/ 1×10^{-3} kg /1 gram/ oleju absorbuje 5×10^{-6} kg /5 miligramów/ tlenu w różnych okresach czasu zależnych od temperatury:

do 383 K	/110 $^{\circ}$ C/	przez 2880	ks	/800 godz/
do 423 K	/150 $^{\circ}$ C/	przez 10,8	ks	/3 godz/
do 523 K	/250 $^{\circ}$ C/	przez 1,38	ks	/23 min/
do 573 K	/300 $^{\circ}$ C/	przez 0,0042	ks	/0,7 min/

Zmiana temperatury wpływa zarówno na szybkość utlenienia oleju jak i na charakter utworzonych produktów. Wraz z podwyższeniem temperatury, w której następuje utlenianie oleju, w osadach pojawia się więcej karbenów i karboidów, które powstają w wyniku kondensacji asfaltenów i oksykwasów. /21/

Papok /18/ badając jakość osadów lakowych utworzonych na różnych elementach silnika stwierdził, że składają się one z 81 - 85 % węgla, 7 - 9 % wodoru i 6 - 10 % tlenu.

Analiza nagaru zdjętego z tłoka wykazała, że składa się on średnio z 72 - 75 % węgla, 4,5 - 5,2 % wodoru oraz 17 - 20 % tlenu.

W osadach lakowych stwierdzono około dwukrotnie wyższą zawartość asfaltenów niż w osadach typu nagarów.

Zależność składu elementarnego osadów lakowych od temperatury ogrzewania oleju na płytce stalowej przez 4,2 ks /70 min/ kształtuje się następująco:

Temperatura K /°C/	Skład elementarny		
	% C	% H	% O
523 /250/	81,1	10,9	8,0
543 /270/	77,1	10,2	12,1
573 /300/	77,5	8,2	14,3

Z powyższych danych wynika, że ilość tlenu w osadach lakowych znacznie wzrasta przy podwyższaniu temperatury, w której przebiega proces tworzenia laków

Analogiczne zmiany składu elementarnego osadów lakowych są obserwowane w różnych okresach przebywania oleju w stałej temperaturze 573 K /300 °C/, co przedstawiono poniżej:

Czas przebywania oleju w temperaturze 573 K /300°C/ ks /min/	Skład elementarny		
	% C	% H	% O
1,2 /20/	80,7	11,0	8,3
2,1 /35/	78,5	9,3	12,2
4,2 /70/	77,5	8,2	14,6
7,2 /120/	75,9	7,9	16,2
14,4 /240/	71,3	6,4	22,2

Jak wynika z danych zawartych w powyższej tabeli, im dłużej substancja lakowa znajduje się pod działaniem wysokiej temperatury i powietrza, tym więcej znajduje się w niej tlenu. /22/

Reakcje utleniania i rozkładu przebiegają znacznie szybciej jeżeli olej znajduje się w kontakcie z metalami. Jednak nie wszystkie metale oddziałują katalitycznie na utlenienie oleju z taką samą efektywnością.

N.A.Butkow oraz B.G.Taczynin /18/ stwierdzili, że najefektywniej na utlenienie oleju działają ołów i miedź. Obecność tych metali w oleju prowadzi do wzrostu kwasowości oleju, powstawania osadów i związków żywicotwórczych.

Stager i Bohnenblust /18/ analizowali wpływ metali na utlenienie oleju. Według tych autorów najwyższą aktywnością odznacza się miedź oraz jej stopy. Mniejszy wpływ na utlenienie oleju wykazywał nikiel, żelazo, cynk, ołów i aluminium. Stwierdzili oni, że przy utlenianiu oleju w obecności ołowiu w pierwszym etapie utleniał się ołów tworząc nadrtlenek. Nadrtlenek ołowiu w dalszym etapie uległ rozkładowi oddając swój

aktywny tlen do oleju. Ponadto stwierdzili oni, że w wyniku utleniania oleju w obecności ołowiu powstawały kwasy mono-oksokarboksylowe, natomiast przy utlenianiu oleju w obecności innych metali tworzą się kwasy dwuoksokarboksylowe.

Anderson /18/ stwierdził, że obecność kilku metali równocześnie działa znacznie efektywniej na utlenienie oleju niż w przypadku występowania każdego z nich oddzielnie.

K.J.Iwanow i E.D.Wiljanska /23/ stwierdzili, że przy utlenianiu olejów w obecności metali w produktach utlenienia przeważają kwasy, zaś bez ich obecności utlenianie przebiega w kierunku wytworzenia alkoholi.

W świetle dokonanego przeglądu literaturowego wpływ metali katalizujących proces utlenienia oleju można zestawić w szeregu o wzrastającej efektywności oddziaływania katalitycznego: kadm cyna cynk aluminium żelazo ołów miedź.

Spotykana w literaturze kolejność jest niekiedy nieco zmieniona. Wydaje się, że dużą rolę w ustaleniu wpływu metali na utlenianie oleju odgrywa stopień rafinacji oleju, oraz skład strukturalno grupowy. Ponadto utlenianie oleju było prowadzone w różnych warunkach oraz przy stosowaniu różnych czynników utleniających /tlenu lub powietrza/.

W atmosferze beztlenowej nie obserwuje się praktycznie oddziaływania metali na oleje. Nieznaczne zmiany własności oleju w takich warunkach mogą zostać spowodowane przez powstawanie mydeł na skutek reakcji pomiędzy metalami i kwasami organicznymi. /24/

Sole metali, jeżeli są one rozpuszczone w oleju, wykazują bardziej efektywny wpływ katalityczny na utlenienie oleju niż

metale.

B.G.Tyczynin i K.I.Iwanow /18/ badali wpływ soli sodowych, potasowych, litowych, żelazowych i manganowych kwasów naftenowych na utlenienie oleju. Najbardziej efektywnie na utlenienie oleju działały sole litowe i manganowe. Efektywność soli metali zależy nie tylko od kationu, ale również od anionu wchodzącego w ich skład. Stearynian cynku jest mniej aktywny od jego naftenatu. Naftenat manganu jest bardziej aktywny niż jego sulfonat itp.

Mydła miedzi, żelaza, manganu, srebra i kobaltu powodują powstawanie w utlenianym oleju znacznych ilości osadów. Natomiast przy utlenianiu ^{oleju} w tych samych warunkach-mydła wapnia, magnezu, potasu i ołowiu zapobiegają powstawaniu osadów. /24/

Sole kwasów organicznych działają katalitycznie tylko w początkowym okresie utleniania oleju, gdyż potem ulegają rozkładowi lub absorbują produkty utlenienia nierozpuszczalne w oleju. /18/

2. Chemizm i mechanizm reakcji zachodzących w eksploatowanym oleju silnikowym.

Oddziaływanie tlenu zawartego w powietrzu na składniki oleju powoduje wytworzenie różnego rodzaju związków tlenowych.

Omówione w poprzednim rozdziale czynniki, sprzyjają powstawaniu szeregu produktów utlenienia. Niektóre produkty utlenienia zostały wydzielone z oleju utlenianego w warunkach laboratoryjnych. Pozwoliło to na określenie kierunku zmian jakie zachodzą w oleju w czasie eksploatacji.

Spośród danych literaturowych wybrano przykłady przemian najbardziej typowych dla olejów silnikowych. Przedstawione poniżej teorie, zostały w większości potwierdzone eksperymentem, a niektóre przesłanki interesujące i dlatego zasługują na omówienie.

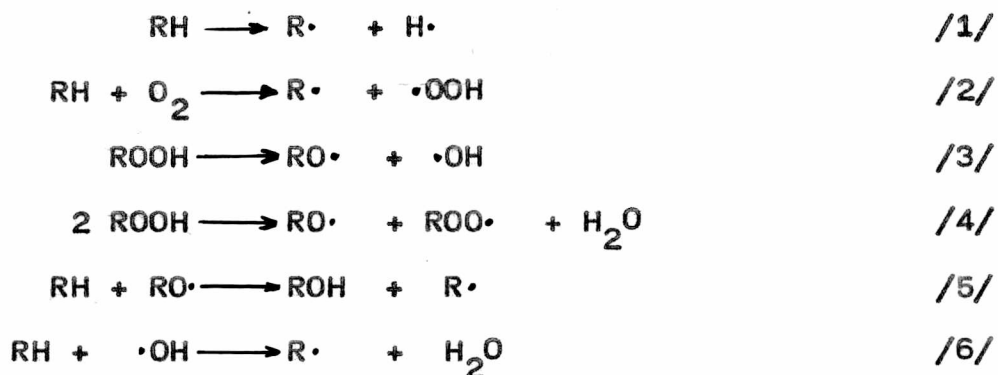
Oleje składają się z mieszaniny tak wielu węglowodorów, że procesy utlenienia mogą przebiegać w różny sposób.

Według Czernożukowa /18/ tylko pierwotny etap utlenienia węglowodorów wchodzących w skład oleju charakteryzuje się reakcjami egzotermicznymi. Wszystkie pozostałe reakcje - kondensacje oksy kwasów, tworzenie złożonych eterów, kondensacja fenoli są reakcjami endotermicznymi. Stwierdzenie to stało się podstawą sformułowania wniosku, że utlenieniu nie ulegają wszystkie węglowodory, ale przede wszystkim te składniki, które się bardzo łatwo aktywują i ulegają reakcji z tlenem tworząc nad-tlenki.

Utlenienie węglowodorów tlenem z powietrza przebiega według szeregu reakcji wolnorodnikowych. /17, 25-30/.

Poniższy schemat reakcji został opracowany w oparciu o badania Bollanda i współpracowników. /29/

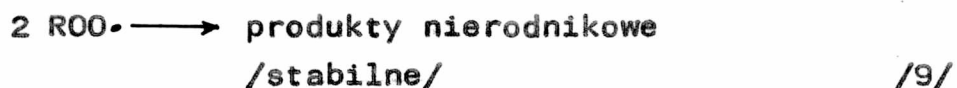
Inicjacja:



Propagacja:



Terminacja:



gdzie:

- RH = węglowodór
- R· = rodnik węglowodorowy
- ROO· = rodnik nadtlenu
- ROOH = wodoronadtlenek

Reakcje /1/ i /2/ są reakcjami, które inicjują proces utlenienia węglowodorów gdy brak jest znacznych ilości nadtlenu. Utworzony rodnik węglowodorowy szybko reaguje z tlenem, tworząc rodnik nadtlenu = reakcja /7/. Rodnik ten reaguje z węglowodorem w wyniku czego powstaje wodoronadtlenek oraz tworzy się wolny rodnik węglowodorowy. Reakcje /7/ i /8/ mogą być powtarzalne wiele razy. Każdy cykl zużywa jedną cząsteczkę tlenu zamieniając przy tym jedną cząsteczkę węglowodoru na

wodoronadtlenek. Wodoronadtlenki ulegają rozkładowi wytwarzając dodatkowe rodniki w reakcjach /3 - 6/. Jak wynika z reakcji /3/ i /4/ rozpadowi jednej cząsteczki wodoronadtlenku towarzyszy powstanie dwóch rodników, które wspólnie z rodnikami reakcji /1/ i /2/ autokatalizują utlenienie.

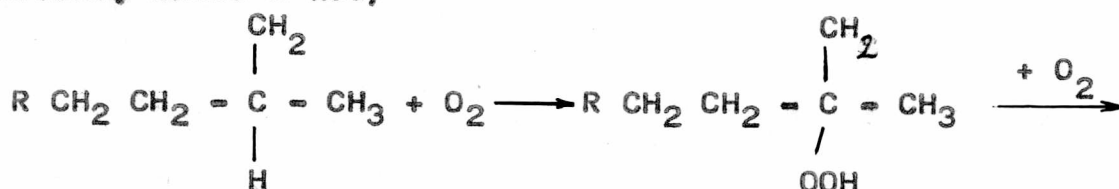
Energia potrzebna do powstania rodników w reakcjach /1/ i /2/ może pochodzić z ciepła lub z promieniowania jonizacji. Rodniki powstałe w reakcjach /3/ i /4/ pochodzą z rozkładu wodoronadtlenków powstałych w wyniku utlenienia oleju.

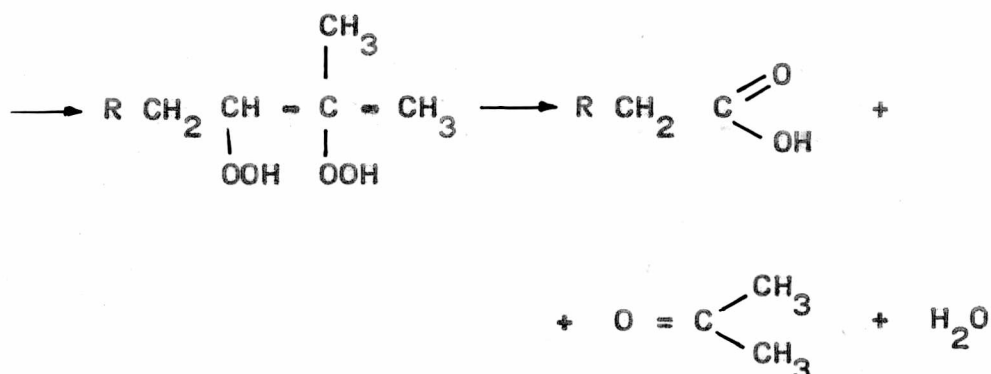
Reakcje /2/, /3/ i /4/ mogą być katalizowane przez takie metale jak miedź lub żelazo /31/.

Zatrzymanie reakcji łańcuchowej może nastąpić przez destrukcję wodoronadtlenku w reakcji /9/, w której dwa rodniki nadtlenkowe reagują ze sobą tworząc produkty stabilne takie jak alkohole, aldehydy ketony /32, 33/.

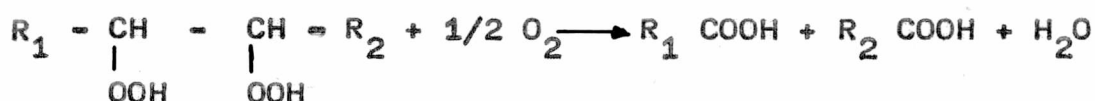
Istnieje wielka różnorodność produktów końcowych, które wynikają z utlenienia węglowodorów obecnych w oleju. Stwierdzono występowanie w utlenionych olejach mineralnych obecność następujących związków: nadtlenki, kwasy, hydroksykwasy, estry, bezwodniki kwasowe, laktony, ketony, aldehydy, alkohole i olefiny /29/.

Według Iwanowa i Czernożukowa /18/ tlen przyłącza się do wiązania C-H węglowodoru tworząc wodoronadtlenki, które na skutek dalszego utlenienia ulegają rozkładowi z utworzeniem ketonu, kwasu i wody

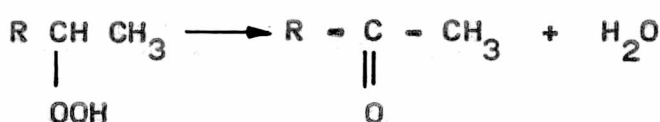
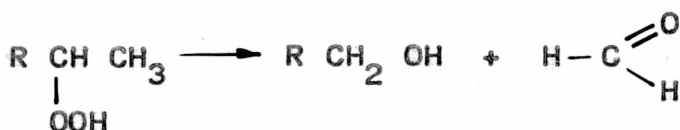




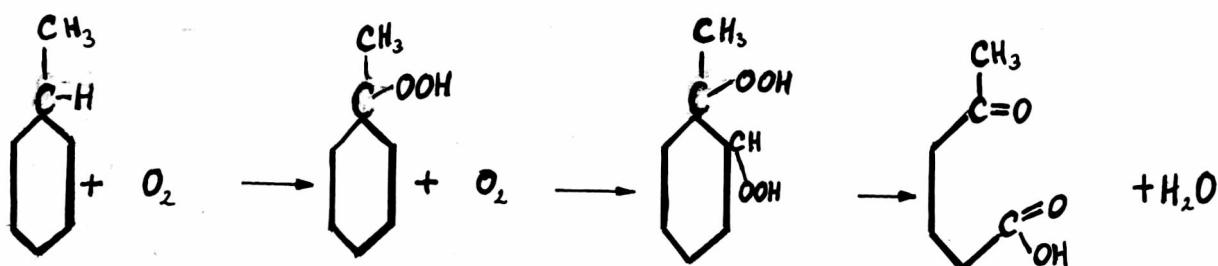
Według Czertkowa /18/ możliwa jest również reakcja wodoronadtlenku z utworzeniem dwóch cząsteczek kwasu oraz wody:



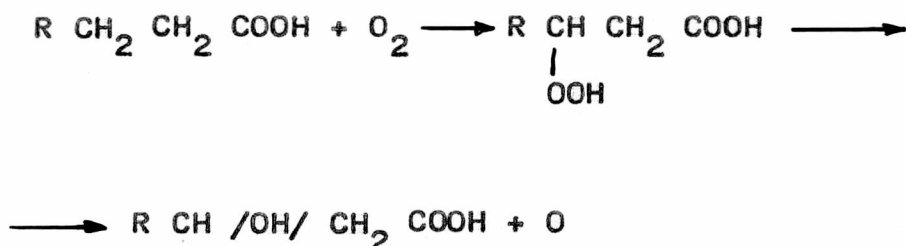
lub rozkład wodoronadtlenku z utworzeniem alkoholu, aldehydu lub ketonu /4/.



Według Iwanowa /18/ w wyniku utlenienia węglowodorów nftenowych powstają ketokwasy



Działanie tlenu na powstałe w czasie utleniania kwasy prowadzi do utworzenia nowego wodoronadtlenku, a po jego rozpadzie powstają hydroksykwasy /18/

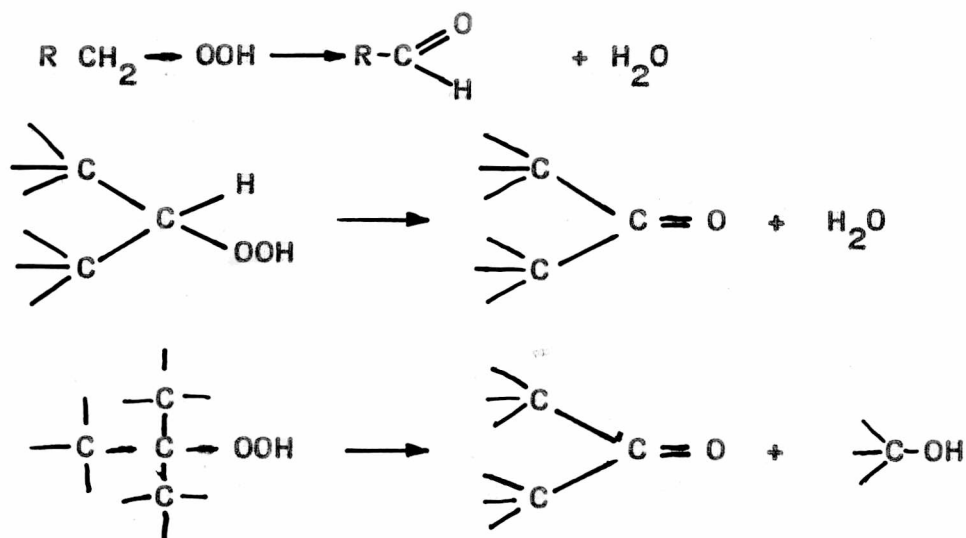


Jak widać z powyższej reakcji w wyniku rozkładu wodoronadtlenku powstaje tlen in statu nascendi, który może utleniać inne związki ze względu na swą wysoką reaktywność.

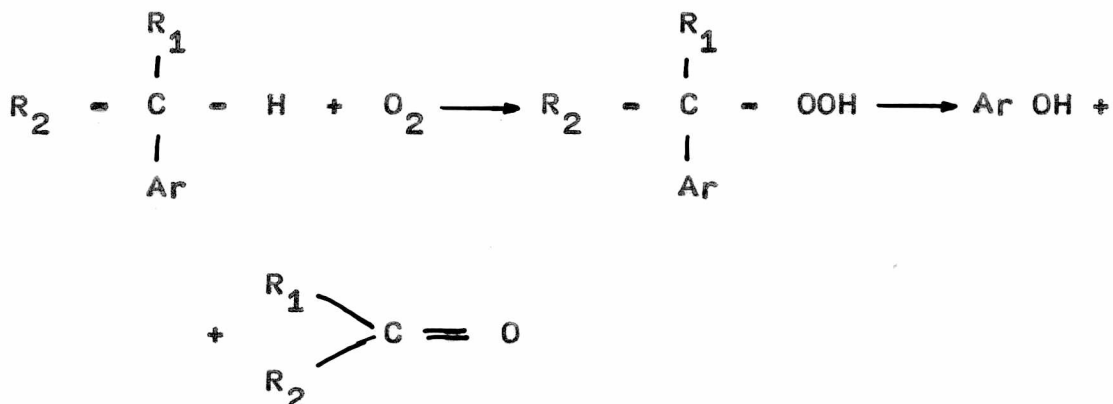
Rozkład wodoronadtlenków może przebiegać zarówno w warunkach termicznych, jak i w obecności tlenu oraz czynników katalizujących rozkład.

Typowy rozkład wodoronadtlenku pod działaniem czysto termicznym przebiega z utworzeniem alkoholi oraz związków karbonylowych.

Wodoronadtlenki pierwszorzędowe ulegają rozkładowi z utworzeniem aldehydów, zaś drugo i trzeciorzędowe rozkładając się tworzą ketony i alkohole /18/

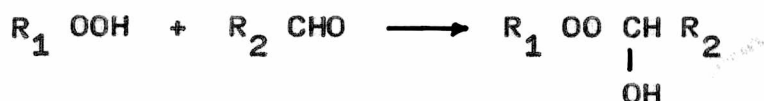


W przypadku węglowodorów aromatycznych w wyniku rozpadu wodoronadtlenku, powstają fenole i ketony /18/

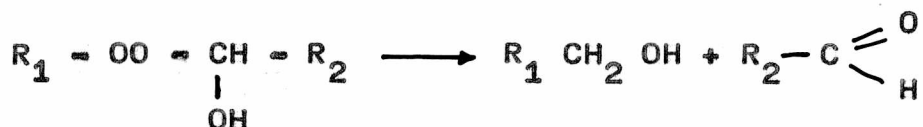


Fenole niejednokrotnie zostały wykryte w czasie utleniania węglowodorów aromatycznych i olejów /18, 34/.

Aldehydy i ketony mogą reagować z wodoronadtlenkiem dając produkty kondensacji - monooksyalkilonadtlenki



W wyniku rozkładu monooksyalkilonadtlenków powstają alkohole i kwasy /18/



Rozkład wodorandtlenków może przebiegać z wytworzeniem rodników lub może być katalizowany zasadą, kwasem lub metalem /35/

Rozkład wodoronadtlenku wolnorodnikowy $ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$

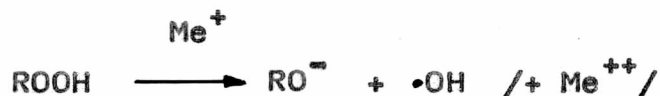
Rozkład wodoronadtlenku katalizowany kwasem



Rozkład wodoronadtlenku katalizowany zasadą

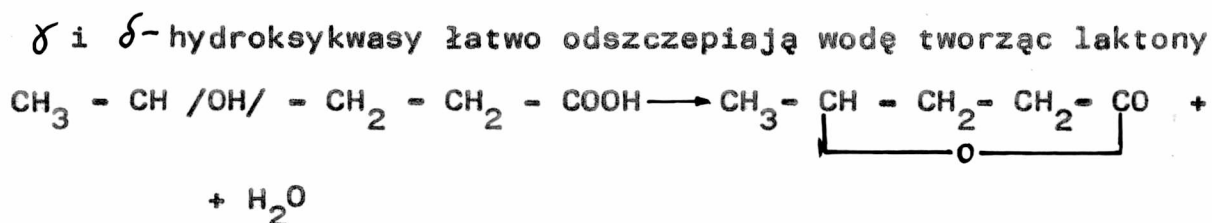


Rozkład wodoronadtlenku katalizowany metalem

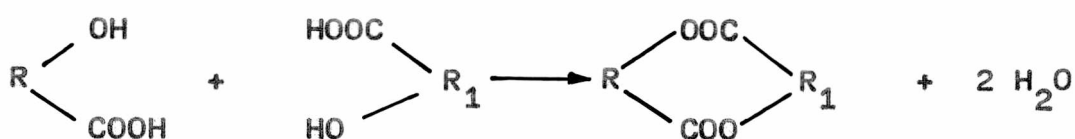


Wodoronadtlenki ulegają rozkładowi termicznemu lub rozkładowi wynikającemu z dalszego utlenienia tworząc alkohole, aldehydy, ketony, kwasy, hydroksykwasy, ketokwasy fenole i wodę. Część z tych związków ulega kondensacji, co prowadzi do powstania produktów o znacznym ciężarze cząsteczkowym.

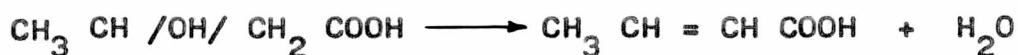
Hydroksykwasy powstałe w wyniku utlenienia kwasów posiadając zarówno grupę kwasową jak i alkoholową, mogą tworzyć estro i eterokwasy. W zależności od wzajemnego położenia grupy hydroksylowej i karboksylowej, mogą zachodzić również reakcje wewnątrzcząsteczkowe.



α -hydroksykwasy w czasie ogrzewania reagują ze sobą wydzielając wodę



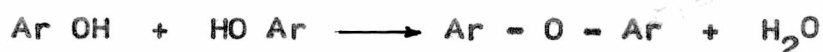
β -hydroksykwasy łatwo wydzielają wodę tworząc kwasy nienasycone



Powstałe w wyniku powyższych reakcji produkty mogą dalej reagować tworząc substancje bardziej złożone. Produkty polikondensacji σ -laktonów oraz hydroksykwasów, są głównymi składnikami osadów wytwarzających się w oleju w czasie jego eksploatacji. Są one nierozpuszczalne w eterze naftowym oraz w benzenie /18/.

Produkty kondensacji i polimeryzacji hydroksykwasów mają z reguły charakter słabo kwaśny ze względu na obecność grup karboksylowych. Oprócz hydroksykwasów znaczny udział w tworzeniu związków wielkocząsteczkowych mają produkty utlenienia węglowodorów aromatycznych a przede wszystkim różnego rodzaju fenole.

Schemat kondensacji fenoli /Ar OH/ na substancje żywiczne można przedstawić w sposób następujący:



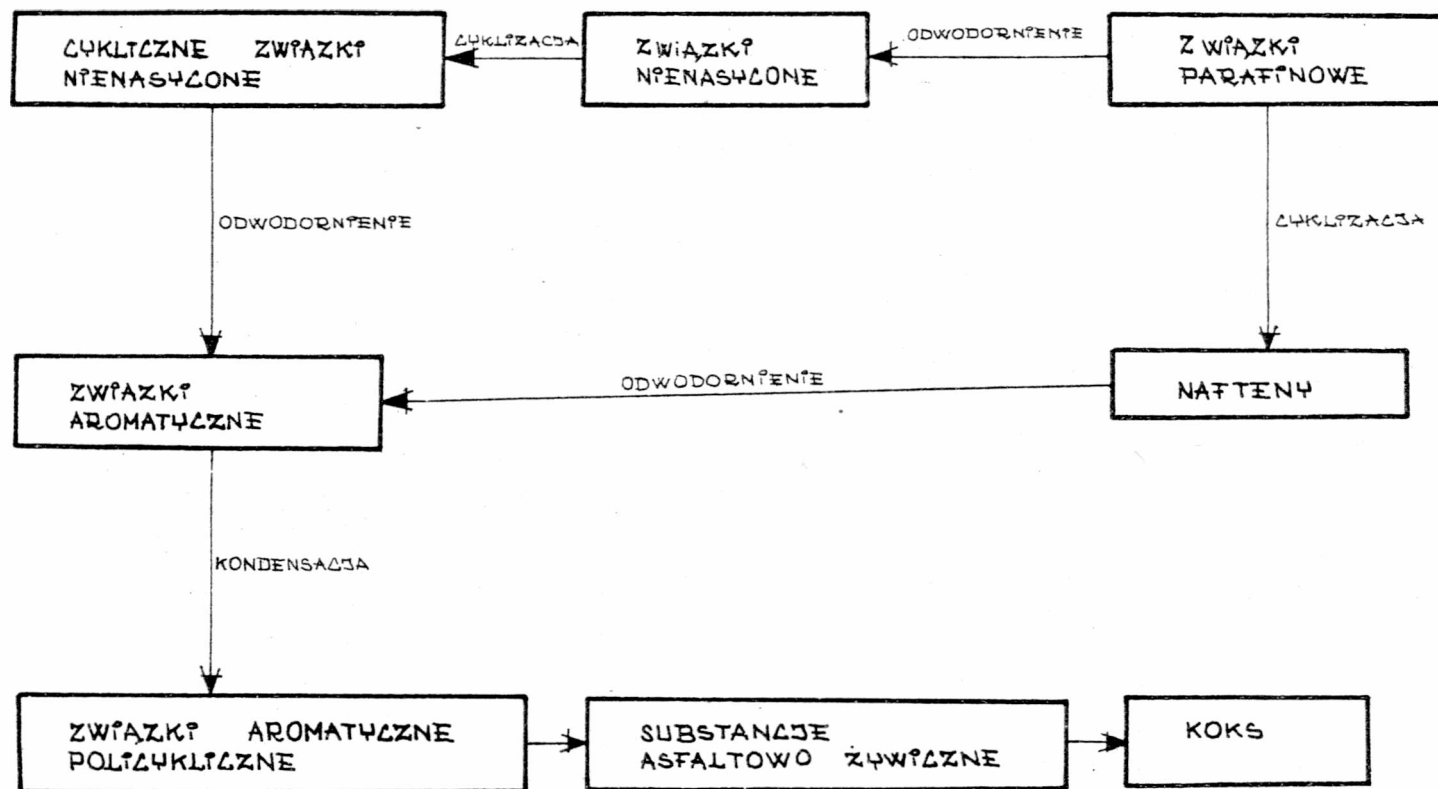
Tworzą się wielkocząsteczkowe substancje żywiczne o charakterze kwaśnym i obojętnym. Substancje te mogą pod wpływem wysokiej temperatury ulegać odwodornieniu. Tworzą się wówczas karboidy i karbeny, które w wyższych temperaturach przechodzą w koks /4/.

W oleju, który był przez pewien okres czasu eksploatowany w silniku, można wydzielić produkty głębokich przemian, powstałe w wyniku utlenienia i reakcji wtórnych poszczególnych jego składników, jak również składniki nieznacznie lub zupełnie nie zmienione.

Składniki eksploatowanego oleju oprócz utlenienia ulegają

odparowaniu i rozkładowi w wyniku działania wysokiej temperatury. Produkty rozkładu ulegają następnie odwodornieniu, zaś te jako bardziej reaktywne polimeryzują i kondensują tworząc cząsteczki o bardziej skomplikowanej budowie. Wraz z reakcjami polimeryzacji i kondensacji następują reakcje odwodornienia. W miarę wzbogacania cząsteczki w węgiel konsystencja substancji coraz bardziej upodabnia się do koksu. W końcowej fazie przemian otrzymuje się koks o mniej lub bardziej zwartej budowie.

Przemiany składników należących do poszczególnych grup węglowodorów w koks, przedstawia rys.4 /4, 18, 36/.



Rys.4. Schemat tworzenia się koksu.

3. Wpływ składu strukturalno-grupowego eksploatowanego oleju silnikowego na zmiany jego własności smarowniczych.

Własności charakteryzujące jakość oleju silnikowego zależą od składu chemicznego ropy naftowej oraz metod jej rafinacji. W surowcu stosowanym do produkcji olejów mogą występować węglowodory o różnym składzie strukturalno-grupowym.

Na podstawie znajomości składu grupowego olejów nie można jednak dokładnie określić ich jakości oraz własności eksploatacyjnych. Własności te zależą nie tylko od procentowego udziału poszczególnych grup węglowodorów, ale również od stopnia ich skondensowania oraz od ilości i długości łańcuchów bocznych /1, 2, 37/.

Olej w czasie eksploatacji ulega starzeniu, zaś głębokość zmian uzależniona jest w głównej mierze od jakości oleju bazowego /38/.

W skład frakcji olejowych wchodzi następujące grupy węglowodorów oraz ich pochodne:

- normalne węglowodory parafinowe
- izoparafiny
- węglowodory naftenowe, zawierające pierścienie pięcio i sześcioczłonowe
- węglowodory aromatyczne
- związki heterocykliczne zawierające tlen, siarkę i azot.

Zasadniczo zmiany jakim ulega olej w czasie eksploatacji są w głównym stopniu wynikiem zachodzących procesów oksydacyjnych. Utlenianie oleju silnikowego w czasie eksploatacji zmienia jego charakterystykę fizykochemiczną, a w konsekwencji

wpływa na obniżenie wartości użytkowej.

Szersze omówienie w tym rozdziale odporności składników oleju na utlenienie jest uzasadnione wiodącą rolą tego procesu w stosunku do pozostałych.

Podatność na utlenienie poszczególnych grup węglowodorów przedstawia się następująco:

- utlenianie węglowodorów aromatycznych.

Węglowodory aromatyczne pozbawione łańcuchów bocznych są bardzo odporne na działanie tlenu. Utlenienie węglowodorów tego typu przebiega z utworzeniem fenoli oraz produktów kondensacji. Tylko w nieznacznej części zachodzi rozszczepienie pierścienia.

Węglowodory aromatyczne z alifatycznymi łańcuchami bocznymi i związki wielopierścieniowe /pierścienie, których połączone są łańcuchami pośrednimi/ są znacznie mniej odporne na utlenienie tlenem.

Wraz ze zwiększaniem się ilości łańcuchów bocznych oraz ze wzrostem ich długości, następuje zwiększanie się podatności tych związków na działanie tlenu.

Przy utlenianiu węglowodorów aromatycznych z krótkimi łańcuchami bocznymi /do C_5 włącznie/ lub związków typu dwu oraz trójfenylometanu podstawowym produktem utlenienia /podobnie jak u węglowodorów aromatycznych pozbawionych łańcuchów bocznych/ są fenole oraz produkty ich kondensacji.

Ze wzrostem długości oraz ilości łańcuchów bocznych obniża się udział produktów kondensacji w czasie utleniania, jednocześnie obserwuje się wzrost udziału kwasów.

Skomplikowana struktura cząsteczek węglowodorów aromatycz-

nych, niesymetryczność ich budowy, występowanie trzeciorzędowego atomu węgla, prowadzi do obniżenia ich odporności na działanie tlenu. Węglowodory naftenowo-aromatyczne przy bardzo ostrych warunkach utlenienia tworzą znaczną ilość produktów kwaśnych. Jest to wynikiem rozkładu pierścienia polimetylenowej części cząsteczki. Utlenianiu związków powyższego typu towarzyszy często dehydrogenizacja.

Charakter produktów utlenienia węglowodorów naftenowo-aromatycznych zawierających przeważnie pierścienie naftenowe jest zbliżony do produktów utlenienia wysokocząsteczkowych naftenów, różniąc się od nich jednak utworzeniem substancji asfaltenowo-żywicznych

- utlenianie węglowodorów naftenowych.

Węglowodory naftenowe ulegają znacznie łagodniej utlenieniu w porównaniu z węglowodorami aromatycznymi.

Podatność na utlenienie węglowodorów naftenowych rośnie wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego.

Występowanie łańcuchów bocznych obniża wytrzymałość pierścienia przez co zwiększa się podatność naftenów na działanie tlenu. Im więcej podstawników pierścienia oraz im większa masa cząsteczkowa podstawionych grup, tym większa jest podatność węglowodoru naftenowego na utlenienie.

Utlenienie węglowodorów naftenowych przebiega w miejscu przyłączenia łańcucha bocznego lub w przypadku związków policyklicznych utlenienie zachodzi w miejscu kontaktu pierścieni. Głębokiemu utlenieniu towarzyszy w dużej mierze rozerwanie pierścienia polimetylenowego w miejscu przyłączenia łańcucha bocznego.

Podstawowymi produktami utlenienia węglowodorów naftenowych są kwasy i oksykwasy. Produktami kondensacji są w znacznym stopniu substancje żywiczne, natomiast w znikomych ilościach asfalteny. Asfalteny tworzą się w wyniku procesów wtórnych - kondensacji aldehydów, ketonów i innych. Ilość produktów kondensacji jest niewielka w porównaniu z produktami o charakterze kwaśnym.

Węglowodory naftenowe wydzielone z frakcji olejowych różnych rop, utleniają się równie intensywnie jak indywidualne, jednakże różnica polega na głębokości utlenienia. Niejednakowa głębokość utlenienia naftenów wydzielonych z frakcji olejowych różnych rop jest wynikiem różnic w budowie węglowodorów wchodzących w skład danej frakcji.

- utlenianie węglowodorów parafinowych

Utlenianie węglowodorów parafinowych o prostej budowie przebiega w nieco inny sposób niż utlenianie węglowodorów aromatycznych czy naftenowych. Węglowodory aromatyczne z krótkimi łańcuchami bocznymi dają dużą ilość produktów kondensacji, a tylko przy obecności długich łańcuchów alkilowych powstają kwaśne i obojętne produkty utlenienia.

Przy utlenianiu węglowodorów parafinowych powstają kwasy karboksylowe, alkohole, aldehydy, ketony oraz etery. Tylko przy głębokim utlenieniu /w wysokiej temperaturze oraz przy długim czasie utleniania/ a także przy utlenieniu izoparafin powstają oksykwasy karboksylowe i produkty ich kondensacji oraz nieznaczna ilość związków żywicznych /18/.

Odporność olejów na utlenienie zależy przede wszystkim od składu grupowego i struktury węglowodorów, od ich wzajemnych

stosunków ilościowych w mieszaninie, oraz od warunków pracy oleju, a także od zawartości substancji inhibitujących lub katalizujących utlenienie oleju /39/.

Prace Czernożukowa, Krejna, Iwanowa oraz wielu innych autorów /4, 18, 25-30, 35, 40-51/ pozwoliły na poznanie produktów powstających podczas utleniania oleju, wyjaśnienie związku pomiędzy budową węglowodorów a ich podatnością na utlenienie, jak również przyczyniły się do poznania mechanizmu tworzenia produktów utlenienia.

Niektóre ze składników oleju wykazują działanie inhibitujące utlenianie, zaś inne katalizują utlenienie oleju.

W pracach /52, 53/ badano wpływ zawartości jedno- i dwu- i trójpierścieniowych węglowodorów aromatycznych na odporność na utlenienie frakcji parafinowo-naftenowej. Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykazują najwyższe inhibitujące działanie w zakresie stężeń 15 - 45 %, dwupierścieniowe węglowodory aromatyczne przy zawartości 2 - 5 %, zaś trójpierścieniowe przy stężeniach do 2 %. Przy przekroczeniu powyższych koncentracji odporność frakcji parafinowo-naftenowej na utlenienie uległa obniżeniu.

Autorzy pracy /48/ twierdzą, że katalityczne działanie węglowodorów aromatycznych, a zwłaszcza policyklicznych, które występują w małych stężeniach nie jest uwarunkowane ilością i długością łańcuchów bocznych. Według tych autorów katalityczne działanie węglowodorów aromatycznych polega na zwiększeniu ruchliwości atomów wodoru w węglowodorach naftenowych, co ułatwia przyłączenie się tlenu do cząsteczki. Przy niskich stężeniach węglowodorów aromatycznych prawdopodobieństwo zderzeń

z wolnymi rodnikami $\cdot O$ oraz $ROO\cdot$ jest nieznaczne i w takim przypadku działanie utleniające węglowodorów aromatycznych jest znacznie silniejsze od ich działania inhibitującego. Oddziaływanie węglowodorów aromatycznych wzrasta w miarę zwiększania się ich koncentracji w mieszaninie. Wzrost stężenia węglowodorów aromatycznych inhibituje zatem utlenienie oleju. Ponadto przy dużych stężeniach węglowodorów aromatycznych mogą powstawać dodatkowo inhibitory utlenienia, które są zdolne do przerywania reakcji utlenienia.

Według Czernożukowa /6/ węglowodory aromatyczne o małej ilości pierścieni i długich łańcuchach alifatycznych inhibują utlenienie węglowodorów naftenowych dopiero wówczas, gdy ich zawartość w mieszaninie wynosi 25-30 %. Zaobserwowano ponadto, że pewne substancje żywiczne działają hamująco na utlenienie węglowodorów naftenowych oraz naftenowo-aromatycznych jeżeli ich stężenie nie przekracza 1 %.

Wydaje się, na podstawie danych literaturowych, że nie można jednoznacznie określić stężenia węglowodorów aromatycznych, które działałyby katalizująco na utlenienie oleju. Można przypuszczać, że w czasie pracy oleju w silniku czynnikami determinującymi utlenienie oleju są warunki w jakich ulega on utlenieniu. Natomiast związki obecne lub powstałe w czasie utlenienia oleju określają drogę, po której przebiega utlenienie.

Odporność na utlenienie oleju podwyższają również niektóre związki siarki. Wpływ związków siarki na własności produktów naftowych jest zależny od ich struktury, stężenia i stabilności termicznej.

Najsilniejsze działanie inhibitujące proces utlenienia wykazują siarczki alifatyczne i aromatyczne występujące w olejach smarowych /53/. W świetle dokonanego rozeznania literaturowego można przypuszczać, że od struktury związków siarki występujących w oleju, zależy powstawanie w wyniku jego utlenienia produktów utlenienia rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych w oleju. Struktura cykliczna związków siarki sprzyja powstawaniu osadów nierozpuszczalnych, zaś struktura alifatyczna umożliwiała będzie tworzenie rozpuszczalnych w oleju produktów utlenienia.

W obecności czynników katalizujących utlenienie działanie inhibitujące związków siarki może się uwidaczniać tylko przy dużej ich koncentracji w oleju, gdyż czynniki te w czasie utlenienia oleju promotują powstawanie nadtlenków.

Działanie antyutleniające związków siarki może polegać również na obniżaniu aktywności czynnika katalizującego /metal/ przez wytworzenie na jego powierzchni warstwy ochronnej.

W czasie utleniania oleju zwiększa się w nim zawartość cząsteczek o charakterze polarnym, które współtworzą film smarowy na powierzchni metalu. Jednak obecność w oleju zbyt dużej ilości produktów utlenienia /substancje o charakterze kwaśnym oraz związki asfaltenowo-żywiczne/ oddziałują ujemnie na materiał konstrukcyjny silnika. Związki tego typu posiadają zdolność do korozji metalu /4, 15, 54-57/.

Dla spełniania przez olej podstawowej jego funkcji, a mianowicie zapewnieniu dobrego smarowania elementów konstrukcyjnych silnika, korzystne jest, aby stosowany olej wykazywał jak najmniejszą zmianę lepkości wraz z temperaturą.

Obecność w oleju węglowodorów parafinowych o budowie prostej i rozgałęzionej powoduje obniżenie jego lepkości. Wraz ze zwiększaniem się w oleju zawartości węglowodorów pierścieniowych wzrasta również lepkość oleju.

Lepkość węglowodorów pierścieniowych jest uwarunkowana ilością pierścieni w cząsteczce, długością i ilością łańcuchów bocznych oraz stopniem ich rozgałęzienia /57/.

Porównując lepkość węglowodorów pierścieniowych /4, 40/ stwierdzono, że:

- policykliczne węglowodory naftenowe odznaczają się niższą lepkością niż policykliczne węglowodory aromatyczne,
- lepkość węglowodorów policyklicznych wzrasta wraz z powiększeniem się ilości, długości i rozgałęzienia bocznych łańcuchów parafinowych obecnych przy węglowodorach tego typu,
- Z węglowodorów należących do szeregów homologicznych benzenu, cykloheksanu i cyklopentanu najwyższą lepkością odznaczają się homologi cykloheksanu a najniższe lepkości wykazują homologi benzenu,
- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne o izolowanych pierścieniach benzenowych zawierających grupy alkilowe, wykazują wyższą lepkość niż odpowiadające im węglowodory naftenowe.

W olejach silnikowych pochodzących z głębokiej rafinacji nośnikami lepkości są węglowodory naftenowe i aromatyczne o małej ilości pierścieni i o długich bocznych łańcuchach parafinowych i izoparafinowych.

Wskaźnik lepkości, charakteryzujący zmiany lepkości oleju wraz z temperaturą, zależy również od składu strukturalno-

grupowego /6, 4, 40/.

Wskaźnik lepkości maleje ze wzrostem ilości pierścieni w cząsteczce oraz wzrostem rozgałęzienia łańcuchów alkilowych. Wskaźnik lepkości ulega również obniżeniu wraz ze wzrostem asymetryczności cząsteczki. Wzrost wskaźnika lepkości obserwuje się przy wzroście długości bocznych łańcuchów alkilowych.

Dobrą charakterystykę lepkościowo-temperaturową oleju zapewniają występujące w nim alkilowe pochodne węglowodorów naftenowych, aromatycznych i naftenowo-aromatycznych posiadające długie łańcuchy boczne.

Powstawanie osadów w czasie eksploatacji uzależnione jest również od składu chemicznego węglowodorów stanowiących budulec oleju. Największą skłonnością do tworzenia koksu odznaczają się węglowodory aromatyczne. Stwierdzono /58, 59/, że ze wzrostem masy cząsteczkowej, stopnia skondensowania pierścieni oraz ilości krótkich łańcuchów bocznych wzrasta zdolność węglowodorów aromatycznych do tworzenia koksu.

Na podstawie dokonanego rozeznania literaturowego wydaje się, że na własności użytkowe oleju w decydującym stopniu mają wpływ zmiany chemiczne a zwłaszcza kierunek przemian chemicznych oraz ich głębokość. Niektóre związki obniżające wartość użytkową oleju są usuwane w czasie jego obróbki w procesach rafinacyjnych, jednak eksploatacja oleju powoduje stały wzrost procesów oksydacyjno-polimeryzacyjnych i polikondensacyjnych układów węglowodorowych w mniejszym lub większym stopniu.

4. Badania aplikacyjne olejów silnikowych.

Zagadnienie prawidłowej oceny przydatności eksploatacyjnej oleju jest szczególnie ważne w aspekcie zapobiegania uszkodzeniom lub nadmiernemu zużyciu silnika wskutek stosowania oleju, który utracił swoje własności użytkowe. Ponadto prawidłowa ocena przydatności eksploatacyjnej oleju pozwala na określenie maksymalnego okresu jego użytkowania.

Ocena przydatności eksploatacyjnej olejów silnikowych może być dokonywana poprzez:

- silnikowe badania testowe
- badania na stanowisku hamownianym
- badania eksploatacyjne.

Pierwsze z nich prowadzone są na silnikach testowych /60-65, 21/. Przyjęta metoda testu narzuca wybór silnika testowego. W zależności od przyjętej metody stosuje się różne warunki pracy oleju w silniku. Testy silnikowe odzwierciedlają niektóre typowe warunki pracy oleju w silniku, wśród których można wyróżnić pracę w warunkach niskich temperatur, przy pełnym wykorzystaniu mocy silnika, pracę okresową itp.

Silnikowe badania testowe pozwalają określić skłonność oleju do tworzenia osadów oraz zużycia i korozji elementów konstrukcyjnych silnika. Po przeprowadzeniu testu dokonuje się oceny zarówno silnika, jak i stosowanego oleju. Analiza oleju obejmuje wykonanie takich oznaczeń fizykochemicznych jak: lepkości, wskaźnika lepkości, liczby kwasowej lub zasadowej, temperatury zapłonu oraz temperatury krzepnięcia.

Badania oleju w pełnogabarytowych silnikach na stanowisku

hamownianym prowadzi się w celu określenia wpływu stosowanego środka smarowego na trwałość silnika /66-69/. Przed rozpoczęciem badań wykonuje się demontaż silnika oraz przeprowadza pomiary mikrometryczne elementów konstrukcyjnych silnika. Po zamontowaniu silnika na stanowisku hamownianym określa się jego charakterystykę pracy. Następnie przy założonych okresach wymiany oleju oraz ustalonych warunkach pracy silnika pobiera się z układu smarowania systematycznie próbki oleju do analizy. Wyniki oznaczeń charakterystycznych własności oleju pobieranego do analizy w trakcie badań porównuje się z charakterystycznymi normowanymi własnościami oleju świeżego. Po zakończeniu badań określa się ponownie charakterystykę pracy silnika i przeprowadza demontaż wykonując pomiary mikrometryczne elementów konstrukcyjnych silnika /67-68/. W tego rodzaju badaniach można również określać zużycie elementów konstrukcyjnych silnika przez różnice w ich ciężarze przed i po próbie, jak również przez napromieniowanie danego elementu oraz pomiar stężenia napromieniowanych cząstek metalu przedostających się do oleju w czasie trwania badań /70-71/.

Tak prowadzone badania określają obok zmian własności reologicznych oleju również stopień zużycia zespołów specjalistycznych silnika takich jak tłok, sworzeń, pierścień, cylinder /67, 68/.

Badania przeprowadzane na stanowisku hamownianym są bardziej przybliżone do warunków eksploatacyjnych, gdyż bada się olej pracujący w konkretnym silniku, który jest przeznaczony do eksploatacji drogowej.

Najlepsze rezultaty w prawidłowej ocenie przydatności

eksploatacyjnej oleju uzyskuje się prowadząc badania w warunkach eksploatacji /3, 21, 56, 72-79/. Badania takie powinny obejmować analizę zmian w czasie eksploatacji zarówno stosowanego oleju jak i obiektu smarowanego czyli silnika.

Stosując badania eksploatacyjne olejów możliwe jest określenie granicznych czasów ich użytkowania.

W tym celu pobiera się systematycznie w czasie eksploatacji próbki oleju do analizy. Przy pobieraniu próbek oleju do analizy należy uwzględnić, aby pobrana próbka reprezentowała całość oleju znajdującego się w obiegu.

Typowe badania eksploatacyjne olejów polegają na porównywaniu własności objętych normami dla oleju wyjściowego i olejów po pewnych okresach eksploatacji w silniku. W pobranych do analizy próbkach oleju przeprowadza się oznaczenie między innymi takich własności jak: lepkość, temperatura zapłonu, ilość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w n-heptanie, liczba zasadowa, liczba kwasowa oraz zawartość wody /78-79/.

Na podstawie przeprowadzonego rozeznania literaturowego ustalono następujące kryteria oceny przydatności eksploatacyjnej olejów:

- Prawie wszyscy producenci olejów zalecają całkowitą wymianę oleju przy obniżeniu się w czasie eksploatacji temperatury zapłonu o 50° .
- Zanieczyszczenia nierozpuszczalne w n-heptanie dla olejów klasy CC nie powinny przekraczać 3,5 %. Dla olejów obiegowych stosowanych w silnikach wodorowych wartość ta nie powinna przekraczać 0,5 %.

- Różnorodność metod pomiarowych stosowanych przy oznaczaniu liczby zasadowej, oraz różna aktywność dodatków wywołujących alkaliczność oleju powoduje, że istnieją rozbieżności w ocenie jaka jest minimalnie dopuszczalna wartość liczby zasadowej w olejach używanych.

Firma Shell dla olejów typu HD określa najniższą dopuszczalną wartość liczby zasadowej jako równą zawartości siarki w % wag. w spalonym paliwie +0,1, natomiast firma Deutz uważa, że wartość ta powinna być dwukrotnie wyższa od zawartości siarki w stosowanym paliwie.

- Liczba kwasowa większa od 0,2 mg KOH/g oznaczana dla olejów mineralnych bez dodatków, świadczy o konieczności wymiany oleju przepracowanego na świeży.
- Zawartość wody w oleju do 0,5 % nie obniża własności smarowych olejów typu HD. W olejach innych typów obecność wody jest niepożądana ze względu na dezaktywację stosowanych dodatków oraz możliwość działania korodującego na materiał konstrukcyjny silnika.

Badania prowadzone przez A. Wachalę /3/ oprócz określenia zmian podstawowych parametrów charakteryzujących olej silnikowy zostały poszerzone o analizę zmian składu chemicznego środka smarowego w czasie eksploatacji. Ponadto oznaczano zmiany stężenia dodatków w czasie eksploatacji. Jako uzupełnienie normowanych metod badań starzenia oleju, zastosowano metody optyczne, chromatograficzne i elektryczne. W pracach /3, 80/ podjęto próbę określenia "czasu życia" oleju w silniku przy zastosowaniu metod matematycznych.

Badania eksploatacyjne prowadzone były dotychczas raczej pod kątem trwałości silnika a nie oleju smarowego. Obecnie przy kosztownych środkach smarowych, ten drugi kierunek badań staje się równie ważny.

Badania oleju w silnikach testowych oraz w pełnogabarytowych silnikach na stanowisku hamownianym nie odzwierciedlają w pełni warunków pracy oleju w silnikach eksploatowanych w próbach drogowych. Warunki pracy oleju w silnikach testowych oraz w silnikach na stanowiskach hamownianych są znacznie łagodniejsze niż w normalnej eksploatacji, brak jest przeciążeń mechanicznych silnika, a co się z tym wiąże, nie dochodzi do przegrzania jego elementów konstrukcyjnych.

Działanie wszystkich czynników powodujących starzenie oleju uwidacznia się najostrzej w czasie prób eksploatacyjnych. Badania oleju w próbach eksploatacyjnych najwierniej oddają przebieg procesu starzenia oleju a zwłaszcza, gdy silnik eksploatowany jest w specyficznych warunkach takich, jak częste przeciążenia mechaniczne, wysoka temperatura otoczenia, oraz znaczne zapylenie atmosfery.

W badaniach takich oprócz zmian charakterystycznych właściwości określonych wymaganiami technicznymi powinno się uwzględnić określenie zmian składu strukturalno-grupowego w czasie eksploatacji. Analizę oleju należy poszerzyć o oznaczenie zanieczyszczeń metalicznych, które pochodzą ze zużycia elementów konstrukcyjnych silnika. Może to pozwolić na określenie intensywności zużycia materiału konstrukcyjnego silnika, oraz korelować z określeniem zużycia metodami mikrometrażu, sztucznych baz itp. a z czasem nawet je wyeliminować.

Oznaczenie metali w oleju jest również istotne ze względu na znane ich działanie katalityczne w procesie utleniania. Cennych informacji o zmianach zachodzących w oleju, gdy jest on narażony w czasie eksploatacji na działanie w wysokich temperaturach dają badania derywatograficzne. Pozwalają one obserwować efekty cieplne reakcji związanych z dekonstrukcją cząsteczek w czasie ogrzewania oleju w atmosferze gazu obojętnego, jak też prowadząc badania w atmosferze czynnika utleniającego pozwalają śledzić proces utlenienia oleju. Badania takie mogą odzwierciedlać warunki termiczne panujące na smarowanej powierzchni silnika. Przy ocenie wartości użytkowej oleju silnikowego w czasie badań eksploatacyjnych, oprócz stosowanych dla danego oleju metod normowanych powinno się wprowadzić takie uzupełniające metody badań, które w sposób obiektywny pozwolą na określenie zmian fizykochemicznych w czasie eksploatacji. Należy również pamiętać o powiązaniu badań oleju z badaniami trwałościowymi silnika, który jest tym olejem smarowany.

II CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Metodyka prowadzenia badań.

Obiektem smarowanym był silnik wysokoprężny SW-400 eksploatowany w kopalni miedzi „Lubin”. Badania prowadzone były na dwóch egzemplarzach tego samego typu silnika. Silniki przed wprowadzeniem do eksploatacji docierano na hamowni przez 360 ks /100 godz/ według cyklu RWPG oraz zdejmowano ich charakterystykę i wykonano pomiary mikrometryczne. Badania takie powtórzono po zakończeniu próby eksploatacyjnej i określono trwałość i zużycie elementów specjalistycznych silnika /67,68/.

Badania środka smarowego polegały na poborze a następnie analizie próbek oleju w różnych okresach jego eksploatacji w układzie smarowania silnika.

Na podstawie dokonanego rozeznania literaturowego przedstawionego w rozdziale 4 części literaturowej wyodrębniono cykle pracy oleju w układzie smarowania silnika. Za cykl pracy oleju przyjęto okres jego eksploatacji trwający od momentu wprowadzenia oleju handlowego do układu smarowania silnika, aż do chwili gdy nastąpiła wymiana oleju w układzie na świeży. Cykle pracy oleju wielokrotnie powtarzano, aby można było podejść do zagadnienia od strony statystycznej.

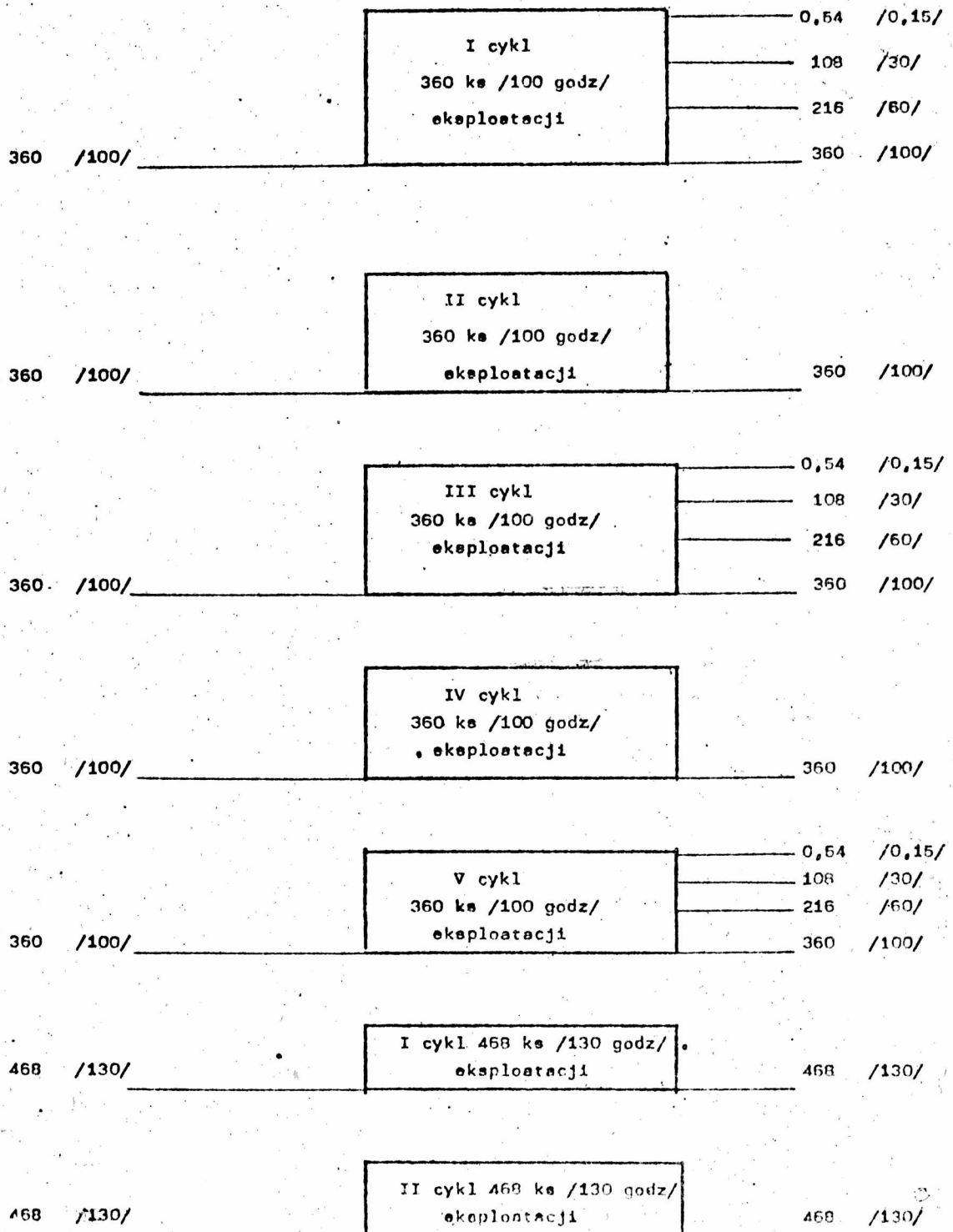
W celu określenia zmian zachodzących w oleju w czasie jego eksploatacji analizowano również współpracujące z nim elementy filtrujące, gdyż obawiano się, że zanieczyszczenia odkładające się na nich w czasie eksploatacji oleju mogły zacieśniać zmiany w nim zachodzące.

Schemat 1.

Schemat poboru próbek oleju oraz wkładów filtracyjnych eksploatowanych
w cyklach 360 ks i 468 ks /100 i 130 godz/

Czas eksploatacji wkładu
filtracyjnego ks /godz/

Czas eksploatacji oleju
ks /godz/



Schemat 2.

Schemat poboru próbek oleju oraz wkładów filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 oraz 500 godz/

Czas eksploatacji wkładu filtracyjnego ks /godz/

Czas eksploatacji oleju ks /godz/

	Cykl 900 ks /250 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/
540 - 720 /150 - 200/		360 /100/
720 - 900 /200 - 250/		540 /150/
		900 /250/

0 - 360 /0 - 100/	I cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/
		360 /100/
		540 /150/
900 - 1260 /250 - 350/		720 /200/
		900 /250/
		1080 /300/
		1260 /350/
1260 - 1620 /350 - 450/		1440 /400/
		1620 /450/
		1800 /500/

0 - 360 /0 - 100/	II cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/
		360 /100/
360 - 720 /100 - 200/		720 /200/
		900 /250/
720 - 1080 /200 - 300/		1080 /300/
		1260 /350/
		1440 /400/
1080 - 1440 /300 - 400/		1620 /450/
		1800 /500/

0 - 360 /0 - 100/	III cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/
		360 /100/
360 - 720 /100 - 200/		720 /200/
		1080 /300/
1080 - 1440 /300 - 400/		1440 /400/
1440 - 1800 /400 - 500/		1800 /500/

1.1. Metodyka poboru próbek oleju do analizy.

Przedmiotem badań był eksploatowany olej silnikowy Superol 11WW, który utrzymywano w układzie smarowania silnika w ilości około 11 dm^3 .

Próbki oleju o objętości 1 dm^3 pobierano do analizy z układu smarowania po zatrzymaniu silnika. W celu uśrednienia próbki, pierwszą porcję pobieranego oleju uzupełniono układ olejowy, zaś drugi spust oleju stanowiła próbka przyjęta jako reprezentatywna, którą poddawano analizie. Fakt znacznego odkładania się szlamów i osadów w przewodach układu smarowania, oraz w karterze silnika powoduje znaczne zmiany w składzie pierwszej pobieranej partii oleju, która z tego powodu nie mogła być traktowana jako próbka reprezentatywna badanego oleju.

Na wstępie podano schemat poboru próbek do analizy /schemat nr 1, nr 2/. Na schemacie zaznaczono również pobór do analizy elementów filtrujących.

W pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy oleju w układzie smarowania silnika pobrano do analizy próbki oleju po 0,54; 108; 216; 360 ks /0,15; 30; 60 i 100 godz/ eksploatacji. Aby uchwycić trend zmian zachodzących w oleju konieczny był pobór do analizy przynajmniej trzech próbek. Ponieważ układ smarowania, do którego wprowadzono handlowy olej Superol 11WW nie był idealnie czysty /zanieczyszczenia wynikające z obecności w układzie małych ilości oleju pochodzącego z wcześniejszej eksploatacji/, konieczne było pobranie jeszcze jednej próbki, którą traktowano jako próbkę odniesienia dla pozosta-

łych próbek pobranych w czasie trwania tego cyklu pracy oleju. Układ odniesienia stanowiła próbka oleju pobrana po 0,54 ks /0,15 godz/ eksploatacji. Po zakończeniu tego cyklu pracy pobrano do analizy wkład filtracyjny i dokonano wymiany oleju. Aby uniknąć modyfikacji zmiany składu oleju poprzez dodatkowe uzupełnianie go w następstwie pobieranych do analizy próbek, w drugim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy oleju pobrano tylko jedną próbkę oraz wkład filtracyjny w momencie zakończenia tego cyklu tj. po 360 ks /100 godz/.

Ponieważ wyniki analiz próbek pobranych w pierwszym i drugim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy oleju mogły być obarczone błędem /błąd przypadkowy i systematyczny/ powtórzono pobór próbek. Trzeci 360 ks /100 godz/ cykl pracy oleju stanowił powtórzenie pierwszego cyklu, natomiast czwarty 360 ks /100 godz/ cykl pracy oleju stanowił powtórzenie drugiego cyklu.

W celu upewnienia się co do tendencji zmian w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy oleju przyjęto koncepcję poboru próbek identyczną jak w cyklach pierwszym i trzecim.

W następstwie wyników uzyskanych z badań oleju eksploatowanego w cyklach 360 ks /100 godz/ stwierdzono, że jego własności są zbliżone do własności oleju odniesienia. Stwierdzenie to stanowiło podstawę do przedłużenia pracy oleju w układzie smarowania silnika do 468 ks /130 godz/.

Założono również, że przez 468 ks /130 godz/ będzie pracował wkład filtracyjny. Badania prowadzono w dwóch 468 ks /130 godz/ cyklach pracy. Odnosnie oleju stwierdzono możliwość dalszego wydłużenia okresu jego eksploatacji, natomiast ze względu na znaczny wzrost zawartości popiołu na elemencie fil-

trującym przyjęto 360 ks /100 godz/ okres jego eksploatacji za optymalny.

Ze względu na określoną żywotność silnika, dalsze badania prowadzono na drugim egzemplarzu tego samego typu silnika.

Ponieważ zmiany wartości użytkowej oleju po 468 ks /130 godz/ eksploatacji nie były na tyle istotne aby go wymienić, przedłużono okres eksploatacji oleju do 900 ks /250 godz/. W 900 ks /250 godz/ cyklu eksploatacji pobrano do analizy próbki oleju po 0,54; 360; 540 i 900 ks /0,15; 100; 150; 250 godz/, oraz wkłady filtracyjne eksploatowane w okresie 540 - 720 ks /150 - 200 godz/ i 720 - 900 ks /200 - 250 godz/.

Ponieważ nie uzyskano ostrych zmian charakterystycznych własności oleju, przedłużono okres jego eksploatacji o dalsze 900 ks /250 godz/ tj. do 1800 ks /500 godz/. W okresie trwania tego cyklu pobierano do analizy próbki oleju po 0,54; 360 ks /0,15; 100 godz/ a następnie w 180 ks /50 godz/ okresach czasowych, oraz wkłady filtracyjne eksploatowane w okresach 0 - 360 ks; 900 - 1260 ks; 1260 - 1620 ks /0 - 100 godz; 250 - 350 godz; 350 - 450 godz/.

Cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji oleju powtórzono pobierając próbki oleju po 0,54; 360 i 720 ks /0,15; 100; 200 godz/ a następnie w 180 ks /50 godz/ okresach czasowych, oraz pobrano do analizy wszystkie wkłady filtracyjne eksploatowane w czasie trwania tego cyklu.

Ponieważ założono statystyczne ujęcie zagadnienia, konieczne było ze względu na ilość cykli i próbek powtórzenie 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy oleju po raz trzeci.

1.2. Metodyka analizy pobranych próbek oraz wkładów filtracyjnych.

W celu określenia zmian zachodzących w oleju w czasie jego eksploatacji, wybrano najbardziej charakterystyczne oznaczenia zarówno dla środka smarowego jak i dla współpracującego z nim elementu filtrującego.

Prowadzono kompleksową analizę pobranych próbek oleju wykonując szereg analiz własności określanych wymaganiami technicznymi.

W celu określenia zmian chemicznych poszerzono oznaczane własności w wybranych cyklach o badania widma UV oraz IR. Wytypowano w tym celu pierwszy cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji, pierwszy cykl 468 ks /130 godz/ oraz trzeci cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji oleju. Szczególnego zbadania powyższych cykli dokonano dlatego, gdyż określone zmiany fizykochemiczne oleju eksploatowanego w tych cyklach uważano za najbardziej typowe. Na podstawie analizy widm IR oraz UV określono zmiany udziału grup CH_3 , zmiany zawartości węgla w strukturach parafinowych, naftenowych i aromatycznych, a także udział węgla w strukturach naftalenowych, fenantrenowych i antracenowych, oraz zawartość węglowodorów aromatycznych jedno-, dwu-, oraz trójpierścieniowych. Badania składu strukturalno-grupowego uzupełniono badaniami przy zastosowaniu chromatografii eluencyjnej oraz metod według ASTM oraz ndM. Ponieważ analiza składu strukturalno grupowego według metod ASTM oraz ndM wymagała dokładnego usunięcia zanieczyszczeń występujących w analizowanej próbce, analizami tymi po-

służano się tylko w stosunku do oleju eksploatowanego w cyklach 360 i 468 ks /100 i 130.godz/ pracy, natomiast dla oleju eksploatowanego w 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy zawartość węgla w strukturach parafinowych, naftenowych i aromatycznych oznaczono na podstawie widma oleju w podczerwieni. Dla próbek oleju pochodzących z cykli wydłużonej eksploatacji /cykl 900 ks /250 godz/ oraz cykl 1800 ks /500 godz// zrezygnowano z oznaczenia odporności na utlenienie ze względu na znaczne rozbieżności uzyskiwanych wyników, natomiast wprowadzono dodatkowo oznaczenia zawartości szlamów i osadów oraz temperatury zapłonu, gdyż w czasie pracy oleju w tych cyklach spodziewano się w tym zakresie wyraźniejszych zmian.

We wszystkich analizowanych próbkach oleju oznaczono ilościowo zawartość takich pierwiastków jak Fe, Cr, Ni, Cu, Al, Si, których obecność w oleju w czasie eksploatacji świadczy o zużyciu elementów konstrukcyjnych silnika.

W celu scharakteryzowania zmian chemicznych zachodzących w czasie ogrzewania oleju w atmosferze gazu inertnego /argonu/ oraz czynników utleniających /powietrze, tlen/ wykonano badania detywatograficzne poddając analizie próbki oleju pobrane po 0,54 ks; 1080 ks; 1800 ks /0,15; 300; 500 godz/ w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy.

W wybranych cyklach pracy oleju /cykle 360 ks /100 godz/; 468 ks /130 godz/ i 1800 ks /500 godz/ eksploatacji/ przeprowadzono badania smarności oleju.

Badania wkładów filtracyjnych obejmowały określenie zawartości stałych ciał obcych, pozostałości po spopieleniu oraz zawartości żywic.

Wyniki uzyskane z pomiaru pewnych charakterystycznych węzłów analitycznych pozwoliły przy zastosowaniu analizy regresji na hipotetyczne określenie żywotności oleju.

2. Charakterystyka i własności badanego środka smarowego.

Przedmiotem badań był olej silnikowy Superol 11WW. Jest to olej rafinowany selektywnie otrzymywany z zachowawczej destylacji ropy naftowej. Oleje Superol 11WW odznaczają się bardzo dużą zdolnością neutralizacyjną /posiadają wysoką rezerwę alkaliczną/. Oleje te oprócz inhibitorów utlenienia i korozji oraz dodatków dyspergująco-myjących o zdolnościach do neutralizacji związków o charakterze kwaśnym, posiadają dodatek poprawiający wskaźnik lepkości oraz dodatek przeciw pienieniu.

Olej Superol 11WW jest przystosowany do smarowania silników wysokoprężnych o dużym obciążeniu cieplnym, eksploatowanych w warunkach dużych zmiennych obciążeń.

Oznaczone własności fizykochemiczne badanego oleju nie odbiegały wartościami od wymagań stawianym handlowym olejom silnikowym Superol 11WW /81/. Obok charakterystycznych oznaczeń fizykochemicznych związanych z wymaganiami technicznymi oznaczono w oleju handlowym gęstość, która wynosiła $0,8976 \text{ g/cm}^3$ współczynnik załamania światła, który wynosił 1,4926 oraz zawartość koksu 0,62 %. Średnia masa cząsteczkowa oleju wynosiła 460. W badanym oleju oznaczono śladowe ilości takich pierwiastków jak: Fe, Cr, Sn, Al, Ni, Cu, Si, które analizowano w oleju eksploatowanym w trakcie dalszych badań. W największym stężeniu w oleju występowało żelazo /0,0007 mg/g/ i miedź /0,0005 mg/g/. Koncentracja pozostałych analizowanych pierwiastków nie przekraczała 0,0002 mg/g. W celu uzyskania danych odnośnie składu grupowego przeprowadzono rozdział oleju na

składniki grupowe metodą chromatografii eluencyjnej. Największy udział w budowie oleju stanowi grupa węglowodorów parafinowo-naftenowych 67,40 %. Węglowodory aromatyczne w analizowanym oleju wynoszą 30,23 %. Udział żywicy wynosi 1,0 %.

Parafinowy charakter oleju jest pożądany ze względu na płaską krzywą lepkościowo-temperaturową jak również ze względu na dużą odporność takiego oleju na utlenianie. W celu głębszego wnikięcia w strukturę związków obecnych w oleju przeprowadzono analizę składu strukturalno-grupowego wg metod ASTM oraz n.d.M. Analiza składu strukturalnego wykazała, że największy udział w badanym oleju stanowią węgle występujące w strukturze parafinowej /około 62 %/, natomiast udział węgla występujących w strukturach aromatycznych wynosi około 4 %. Analiza pierścieniowa badanego oleju wykonana przy zastosowaniu metody n.d.M. wykazała, że największy udział węgla występuje w strukturach parafinowych /około 64 %/, zaś najmniejszy przypada na węgle występujące w strukturach aromatycznych /6,28 %/. Liczba pierścieni naftenowych w średniej cząsteczce wynosi 2,55, natomiast całkowita liczba pierścieni aromatycznych i naftenowych w średniej cząsteczce wynosi 2,90.

W celu określenia struktury węglowodorów aromatycznych badano olej przy zastosowaniu spektroskopii w UV. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że największy udział węgla przypada na węglowodory aromatyczne o strukturze naftalenu /1,56 %/, zaś najmniejszy węgla występuje w strukturach antracenowych /0,12 %/. Zawartość węgla w strukturach fenantrenowych wynosi 0,94 %. Węglowodory aromatyczne występujące w oleju handlowym Superol 11WW występują w większości w układach dwupier-

ścieniowych /6,57 %/, mniej w układach trójpierścieniowych /3,03 %/. Najmniejszym udziałem charakteryzują^(sie) węglowodory aromatyczne jednopierścieniowe /0,59 %/.

Powyżej omówiony skład strukturalno-grupowy daje gwarancje zachowania dobrych własności smarnych, co zostało potwierdzone w badaniu smarności oleju. Zatarcie kulek w aparacie czterokulowym następowało dopiero przy obciążeniu 220 kG.

Szczegółowe wyniki przeprowadzonych analiz oleju handlowego Superol 11WW stosowanego do badań, przedstawiono w tabeli 1.

3. Metody analityczne stosowane w badaniach olejów.

3.1. Podstawowe oznaczenia fizykochemiczne.

Część oznaczeń wykonano kierując się wymaganiami dotyczącymi handlowego oleju silnikowego Superol 11WW, pozostałe oznaczenia były niezbędne w celu wyjaśnienia struktury związków obecnych w oleju.

W prowadzonych badaniach posłużono się oznaczeniem następujących własności:

- Lepkość kinematyczna w 323 i 373 K wg PN/C-04015
- Wskaźnik lepkości wg PN/C-04015
- Zawartość wody wg PN-66/C-04523
- Zawartość stałych ciał obcych wg PN-58/C-04089
- Zawartość popiołu siarczanowego wg PN-72/C-04084
- Liczbę zasadową wg PN-64/C-04049
- Zawartość koksu wg PN-55/C-04075
- Odporność oleju na utlenienie wg BN-65/0535-15
- Stabilność termooksydacyjną wg PN-62/C-04096
- Temperaturę zapłonu wg PN-65/C-04008
- Współczynnik załamania światła oznaczono w temperaturze 293 K /20 °C/ na refraktometrze Abbego firmy Karl Zeiss-Jena
- Gęstość w 293 K /20 °C/ wg PN-66/C-04004
- Zawartość osadów nierozpuszczalnych w benzenie wg A.S.T.M. D-893-69
- Zawartość szlamów całkowitych wg A.S.T.M. D-893-69
- Zawartość szlamów strącalnych wg A.S.T.M. D-893-69
- Zawartość szlamów zawieszonych obliczono z różnicy szlamów całkowitych i strącalnych

- Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego wykonano metodą izopiestyczną na aparacie Perkin Elmer
- Zawartość siarki oznaczono na aparacie Herman-Moritz typ L.D.110

3.2. Ocena własności smarnych.

Zasada oznaczenia polega na przeprowadzeniu jednominutowych prób zatarcia zespołu czterech kulek stalowych pod coraz większym obciążeniem aż do uzyskania stopienia i zespawania pracujących kulek.

Właściwości przeciwzużyciowe badanego oleju przedstawia wykres zużycia kulek pod nadanym obciążeniem w ciągu jednominutowej pracy urządzenia.

Oznaczenie wykonano na aparacie czterokulowym "Seta-Shell Four-ball Extreme - pressure Lubricant Tester" firmy Stanhope-Seta Londyn.

Na podstawie zmierzonych i obliczonych średnich średnic skaz dla każdej próby, sporządza się wykres określający własności zapobiegania zużyciu, odkładając na osi odciętych - obciążenie w kG, a na osi rzędnych - średnie średnice skaz w mm. Wykres sporządzony jest w skali podwójnie logarytmicznej.

3.3. Oznaczenie składu grupowego oleju metodą chromatografii eluencyjnej.

W badanych próbkach olejowych oznaczono procentową zawartość węglowodorów parafinowo-naftenowych, aromatycznych oraz żywic przy użyciu chromatografii eluencyjnej.

Etapem wstępnym rozdzału chromatograficznego, było przygotowanie próbki oleju pobranej po określonym okresie eksploatacji. W tym celu rozpuszczono próbkę oleju w mieszaninie benzenu i acetonu w stosunku objętościowym 2:3. Po wytrąceniu w mieszaninie osadu /po około 43,2 ks/, roztwór z wytrąconym osadem przesączono przez warstwę pięciu twardych sączków. Przesącz zawierający rozpuszczony olej odparowano, aż do całkowitego usunięcia rozpuszczalnika. Tak przygotowaną próbkę oleju stosowano do rozdzału chromatograficznego, który prowadzono w temperaturze 291 K /18 °C/.

Rozdziały chromatograficzne przeprowadzono w szklanej kolumnie o wymiarach $L = 1,2 \text{ m}$, $d_{\text{wew.}} = 0,027 \text{ m}$.

Jako adsorbentu stosowano średnioporowaty żel krzemionkowy 200 - 300 mesh firmy SERUA. Adsorbent aktywowano przez 18 ks w temperaturze 433 - 453 K.

Próbkę oleju poddawaną rozdzałowi eluowano kolejno:

- a/ n-heksanem /300 cm³/ - w celu wydzielenia frakcji parafinowo-naftenowej.
- b/ benzenem /500 cm³/ - w celu wydzielenia frakcji aromatycznej.
- c/ acetonem /600 cm³/ - w celu wydzielenia żywic.

Po napełnieniu kolumny adsorbentem podano 200 cm³ n-heksanu w celu zlikwidowania efektu cieplnego zwilżania. Następnie wprowadzono na kolumnę naważkę oleju oraz elementy w kolejności przedstawionej powyżej.

Wycieki z kolumny zbierano do kolb w następującej kolejności:

- frakcja węglowodorów parafinowo-naftenowych /200 cm³/
- międzyfrakcję zbierano do probówek o pojemności 15 cm³

- frakcję węglowodorów aromatycznych /500 cm³/
- frakcję żywio /500 cm³/

Po przeprowadzeniu rozdzału chromatograficznego elementy oddestylowano. Po całkowitym odparowaniu elementów z kolb i próbek, oznaczono w każdej współczynnik załamania światła w 293 K /20 °C/. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykres nr 1 przedstawiający zależność:

$$n_D^{293} = f\left(\sum_1^n \% m\right)$$

n_D^{293} - współczynnik załamania światła w 293 K

% m - procent wagowy względny

Korzystając ze sporządzonego wykresu dokonano podziału uzyskanych frakcji na następujące grupy:

- węglowodory parafinowo-naftenowe $n_D^{293} < 1,4785$
- węglowodory aromatyczne $n_D^{293} \gg 1,4785$
- żywice odbierano z kolumny kierując się brunatną barwą wycieku.

3.4. Oznaczenie składu strukturalno-grupowego.

W celu określenia zmian zachodzących w składzie strukturalno grupowym w czasie eksploatacji oleju w silniku wewnętrznego spalania posłużono się metodami A.S.T.M., ndM oraz IR.

3.4.1. Oznaczanie składu strukturalno-grupowego wg metody A.S.T.M. oraz ndM.

Szczegółowo tok postępowania przy obliczaniu składu

strukturalno-grupowego metodami ASTM /ASTM-D-2140-66/ oraz ndM został opisany w monografii J.Grzechowiak, J.Grzechowiak /82/.

3.4.2. Badania w podczerwieni.

Badając widmo IR eksploatowanych olejów silnikowych można śledzić przebieg procesu starzenia oleju, przez obecność w jego widmie IR pasm absorpcji odpowiadającym charakterystycznym grupom tlenowym. Na podstawie absorpcji w pewnych charakterystycznych pasmach, można określić zawartość węgli występujących w strukturze parafinowej, naftenowej lub aromatycznej oraz można określić udział grup metylowych występujących w różnych strukturach.

Widma IR olejów wykonano na aparacie Perkin-Elmer model 621.

3.4.2.1. Oznaczenie procentowej zawartości węgli występujących w strukturach parafinowych, naftenowych i aromatycznych.

Metoda polega na rejestracji widma w podczerwieni próbki nierozcieńczonej i pomiarze absorpcji metodą linii podstawowej w pasmach 725 cm^{-1} oraz 1610 cm^{-1} /83/.

Absorpcja w paśmie 725 cm^{-1} pochodząca od drgań kołyszących grup $-\text{CH}_2/n$ dla $n > 3$ jest w pewnym zakresie proporcjonalna do ilości węgli występujących w strukturze parafinowej /% Cp/.

Absorpcja w paśmie 1610 cm^{-1} pochodząca od drgań walencyjnych $\text{C}=\text{C}$ w pierścieniach aromatycznych jest proporcjonalna do ilości węgli występujących w strukturze aromatycznej /% C_A /

Udział węgla występujących w strukturze naftenowej oblicza się według wzoru /58/

$$\% C_N = 100 - \% C_p + \% C_A$$

Procentową zawartość węgla występujących w strukturach parafinowych obliczono z wartości absorpcji przy 725 cm^{-1} wg wzoru:

$$\% C_p = 26,7 + 7,8 \cdot E_{725}$$

Procentową zawartość węgla występujących w strukturach aromatycznych obliczono z wartości absorpcji przy 1610 cm^{-1} wg wzoru:

$$\% C_A = 0,22 + 10,4 E_{1610}$$

gdzie

$$E_{\frac{725}{1610}} = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{d}$$

gdzie:

E - współczynnik absorpcji przy analitycznej długości fali

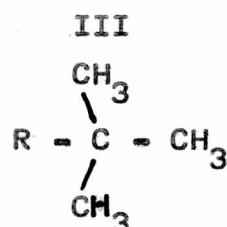
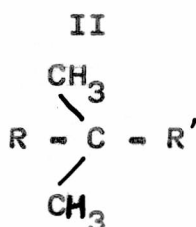
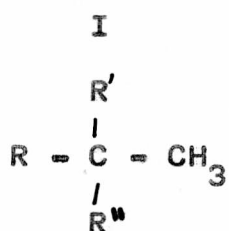
I_0 - przepuszczalność linii podstawowej przy analitycznej długości fali

I - przepuszczalność w maksimum pasma

d - grubość warstwy absorpcyjnej w mm

3.4.2.2. Oznaczenie zawartości grup metylowych.

Kształt pasma absorpcji 1380 cm^{-1} zależny jest od ilości grup metylowych związanych z danym atomem węgla. Możliwe jest istnienie następujących struktur



Struktury typu I dają jedno pasmo absorpcji z maximum przypadającym na 1379 cm^{-1} .

Struktury typu II i III charakteryzują się podwójnym pasmem absorpcji z max. występującym przy 1368 i 1385 cm^{-1} /typ II/ oraz przy 1368 i 1395 cm^{-1} /typ III/.

Oznaczenie wykonano według metody A.V.Iogansena i E.V.Broina /84/.

Udziały grup -CH_3 w % wagowych wyliczono wg wzorów:

$$\% C_1 = 0,109 K_1 - 0,666 K_2 + 0,3$$

$$\% C_2 = -0,050 K_1 + 0,182 K_2 - 3,9$$

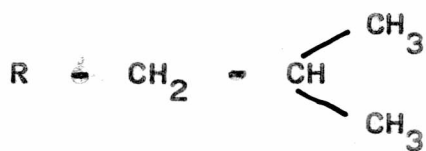
$\% C_1$ - grupy -CH_3 w strukturze I

$\% C_2$ - grupy -CH_3 w strukturze II i III

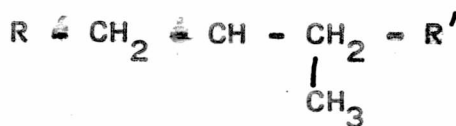
K_1, K_2 - współczynniki ekstynkcji odpowiednio w $V = 1379\text{ cm}^{-1}$ oraz $V = 1368\text{ cm}^{-1}$.

Według autorów metody błąd oznaczenia grup -CH_3 w przypadku, gdy ich zawartość nie przekracza 50 % wynosi około 2 %, dla mieszanin zawierających większą zawartość grup metylowych błąd oznaczenia wzrasta.

Pasma absorpcji w podczerwieni przy 1171 cm^{-1} oraz 1156 cm^{-1} odpowiadają prostopadłym drganiom szkieletu węglowego w strukturach typu I i II



I



II

Oznaczenie wykonano wg metody R.A.Puszkinej i A.J.Kuklińskiego /85/.

Widmo IR próbki nierozcieńczonej rejestruje się w zakresie $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, w kuwecie z chlorku sodu i oblicza się współczynniki absorpcji metodą linii podstawowej w paśmie 1171 cm^{-1} i 1156 cm^{-1} .

Zawartość grup metylowych w strukturach typu I /C₁/ oraz typu II /C₂/ w % wagowych oblicza się z następujących wzorów:

$$C_1 = 0,414 \cdot a_{1171} - 0,134 \cdot a_{1156}$$

$$C_2 = 0,585 \cdot a_{1171} - 0,103 \cdot a_{1156}$$

3.4.3. Badania w ultrafiolecie.

Pomiary w zakresie UV pozwalają na określenie struktur występujących w węglowodorach aromatycznych wchodzących w skład analizowanego oleju. Badania te pozwalają obserwować zmiany wywołane procesami kondensacji lub destrukcji cząsteczek o budowie aromatycznej.

3.4.3.1. Oznaczenie zawartości węglowodorów aromatycznych jedno-, dwu- i trójpierścieniowych.

W celu oznaczenia węglowodorów aromatycznych wykorzystano metodę R.A.Burdetta /86/.

Za podstawę metody R.A.Burdett przyjął fakt, że molowy współczynnik absorpcji jest w przybliżeniu stały dla węglowodorów aromatycznych o tej samej liczbie skondensowanych pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Obecność w cząsteczce podstawników parafinowych lub pierścieni naftenowych nie wpływa na charakter widma.

Wzory obliczeniowe podane przez R.A.Burdetta zmodyfikowane zostały przez Z.Przybylskiego /87/. Z.Przybylski przyjął jako kryterium eliminacji systematycznego błędu oznaczenia sumy poszczególnych grup węglowodorów aromatycznych oraz dostosowanie ich do ropy naftenowej typu romaszkńskiego. Zawartość węglowodorów aromatycznych jedno-, dwu- i trójpierścieniowych obliczano według następujących wzorów:

$$\% M = \frac{M_{sr}}{1000} / 2,2521 \cdot a_{200} - 0,2895 \cdot a_{230} - 0,6113 \cdot a_{260} /$$

$$\% D = \frac{M_{sr}}{1000} / -0,0761 \cdot a_{200} + 1,4327 \cdot a_{230} - 0,3350 \cdot a_{260} /$$

$$\% T = \frac{M_{sr}}{1000} / -0,0054 \cdot a_{200} - 0,0501 \cdot a_{230} + 2,0088 \cdot a_{260} /$$

gdzie:

M_{sr} - średni ciężar cząsteczkowy

$\%M$, $\%D$, $\%T$ - zawartość węglowodorów aromatycznych odpowiednio jedno-, dwu- i trójpierścieniowych w % wagowych

a - współczynnik absorpcji próbki w roztworze izooktanu przy analitycznej długości fali.

3.4.3.2. Oznaczenie zawartości węgli aromatycznych w strukturach naftalenowych, fenantrenowych i antracenowych.

Oznaczenie wykonano według metody A.G.Syriuk oraz K.J.Ziminej /88/. Pomiary wykonano przy następujących analitycznych długościach fali:

- dla struktur naftalenowych - 225 i 230 nm
- dla struktur fenantrenowych - 253 nm
- dla struktur antracenowych - 376 nm

Zawartość węgla aromatycznych w strukturach naftalenowych, fenantrenowych i antracenowych obliczono według następujących wzorów:

$$\% C_n = 0,076 / a_{225} + a_{230} / - 0,048 \cdot a_{253} + 0,35 \cdot a_{376}$$

$$\% C_p = 0,004 / a_{225} + a_{230} / + 0,332 \cdot a_{332} - 5,6 \cdot a_{376}$$

$$\% C_a = 2,77 \cdot a_{376}$$

gdzie:

$\% C_n$, $\% C_p$, $\% C_a$ - zawartość węgla aromatycznych w strukturach naftalenowych, fenantrenowych i antracenowych w % wagowych

a - współczynnik absorpcji roztworu badanej próbki przy analitycznej długości fali obliczony ze wzoru:

$$a = \frac{A}{c \cdot d}$$

w którym: A - absorpcja badanego roztworu przy analitycznej długości fali

c - stężenie badanej próbki w roztworze w mg/ml

d - grubość warstwy absorbującej w cm.

3.5. Badania derywatograficzne.

W czasie pracy oleju w silniku dochodzi często do jego utlenienia lub rozkładu termicznego. W celu określenia temperatur powyższych reakcji, oraz uchwycenia zmian entalpii tych reakcji w czasie przedłużonej eksploatacji oleju zastosowano termiczną analizę różnicową i termograwimetrię. Wszystkie zjawiska związane ze zmianą entalpii próbki występujące w czasie

ogrzewania oleju z wybraną stałą szybkością wzrostu temperatury są rejestrowane w postaci efektów endo lub egzotermicznych.

W czasie prowadzenia analizy w atmosferze gazu obojętnego spodziewano się uchwycić zmiany w przebiegu procesu rozkładu termicznego oleju w czasie jego eksploatacji. Zmiany w przebiegu utlenienia oleju w czasie eksploatacji rejestrowano prowadząc analizę w atmosferze takich czynników utleniających jak powietrze i tlen.

W czasie analizy rejestrowano następujące krzywe:

- T - krzywą wzrostu temperatury pieca
- DTA - krzywą termicznej analizy różnicowej, wskazującą zmiany temperatury w próbce badanej wobec próbki termicznie obojętnej
- TG - krzywą zmian masy próbki w czasie analizy
- DTG - krzywą szybkości zmian masy w czasie analizy.

Analizy wykonano na aparacie produkcji węgierskiej OD 102 MOM Budapeszt. Stosowano następujące warunki analizy:

naważka - 500 mg

czas - 6000 s

temperatura $T_k = 1273$ K

Czułość: TG 500

DTG 1/10

DTA 1/15

szybkość ogrzewania $10^0/60$ s

napięcie początkowe 98 V

Analizy wykonywano w atmosferze argonu, powietrza oraz tlenu.

3.6. Analiza zanieczyszczeń metalicznych pochodzących ze zużycia materiału konstrukcyjnego silnika.

W czasie pracy silnika następuje zużycie jego materiału konstrukcyjnego, który przedostaje się do oleju w formie drobnych cząstek metalu. Dokonując pomiaru ilości zanieczyszczeń metalicznych przedostających się do oleju w czasie eksploatacji można określić intensywność zużywania się poszczególnych elementów konstrukcyjnych silnika /89-91/.

Zawartość zanieczyszczeń metalicznych w oleju określono przy zastosowaniu atomowej absorpcyjnej spektroskopii.

Próbkę oleju do analizy przygotowano w następujący sposób: naważkę oleju mineralizowano w tyglu kwarcowym przy użyciu mieszaniny kwasów H_2SO_4 oraz HNO_3 w stosunku 3:2. Po całkowitym zmineralizowaniu próbkę prażono w piecu muflowym w temperaturze 773 K /500 °C/ przez 43,2 ks /12 godzin/. Pozostałość po prażeniu rozpuszczono w roztworze HCl do objętości 50 cm³. Tak przygotowaną próbkę poddawano analizie oznaczając ilościowo zawartość żelaza, miedzi, niklu, chromu, glinu, cynku oraz krzemu.

Analizę przeprowadzono na aparacie PERKIN-ELMER model 403.

4. Badania wkładów filtracyjnych współpracujących ze środkiem smarowym.

W czasie eksploatacji olej ulega ciągłemu oczyszczaniu przez element filtrujący, na którym odkładają się połączenia żywiczne, części mineralne oraz cząstki koksu. W celu określenia wpływu eksploatacji oleju na powstawanie w nim produktów starzenia oprócz prowadzonych analiz środka smarowego badano również pozostałości na wkładach filtracyjnych.

Analiza wkładów filtracyjnych obejmowała oznaczenie zawartości stałych ciał obcych, żywic oraz części mineralnych:

- oznaczenie zawartości stałych ciał obcych na wkładzie filtracyjnym przeprowadzono w sposób następujący: Wycinek wkładu filtracyjnego poddano ekstrakcji w aparacie Soxleta. Jako rozpuszczalnika użyto mieszaninę benzenu i acetonu w stosunku 2:1. W otrzymanym ekstrakcie oznaczono zawartość stałych ciał obcych według PN-58/C-04089;
- oznaczenie zawartości żywic wykonano metodą chromatograficzną. Wycinek wkładu filtracyjnego poddano ekstrakcji w aparacie Soxleta. Jako rozpuszczalnika użyto mieszaninę benzenu i acetonu w stosunku 2:1. Po wydzieleniu stałych ciał obcych i odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość poddano rozdzielni chromatograficznej na kolumnie wypełnionej żelem krzemionkowym według PN-67/C-04081,
- zawartość części mineralnych oznaczono spopielając wycinek wkładu filtracyjnego według PN-72/C-04084.

5. Omówienie wyników przeprowadzonych badań.

W celu określenia zmian jakie zachodziły w oleju w czasie eksploatacji wykonano oznaczenia jego charakterystycznych własności fizykochemicznych. Określono również zmiany własności smarnych oleju w czasie jego pracy w układzie smarowania silnika, oraz zmiany w zakresie składu strukturalno-grupowego. Poprzez analizę widma IR eksploatowanych olejów, oceniono przebieg procesu utlenienia badanego środka smarowego. Określono zmiany efektów cieplnych reakcji rozkładu oraz utlenienia środka smarowego przez wykonanie badań derywatograficznych olejów po różnych okresach ich eksploatacji. Wykonując badania zanieczyszczeń metalicznych pochodzących ze zużycia materiału konstrukcyjnego silnika, określono intensywność zużycia poszczególnych elementów konstrukcyjnych silnika.

Podczas eksploatacji, olej ulegał częściowo spalaniu, częściowo wyciekał z układu smarowania przez różnego rodzaju nieszczelności, oraz pobierano pewną ilość oleju do badań. W związku z tym nieodzowne było uzupełnianie stanu oleju w układzie smarowania porcjami świeżego oleju. Układ olejowy uzupełniano sukcesywnie porcjami świeżego oleju w ilości $0,083 \text{ dm}^3/\text{ks}$ / $0,3 \text{ dm}^3/\text{godz}$ / eksploatacji.

Wyliczony /3, 80/ średni czas pracy oleju w układzie smarowania silnika wynosił $131,76 \text{ ks}$ / $36,6 \text{ godz}$ /. Po takim czasie przestaje w układzie smarowania dominować olej pierwotnie wprowadzony, natomiast coraz większą rolę zaczyna odgrywać olej, którym uzupełniany jest układ smarowania.

5.1. Zmiany własności reologicznych.

Oceny postępu procesu starzenia badanego oleju, oraz określenie przydatności oleju do eksploatacji dokonywano przez porównanie własności oleju po pewnym okresie eksploatacji z własnościami oleju odniesienia.

Jedną z podstawowych własności badanego oleju jest jego charakterystyka lepkościowo-temperaturowa. Zmiany lepkości w 323 K /50 °C/ w czasie eksploatacji oleju w cyklach 360 ks /100 godz/ zostały przedstawione na wykresie 2. Jak widać z wykresu, w oleju eksploatowanym w pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy, lepkość w 323 K /50 °C/ w czasie eksploatacji ulega obniżeniu z około 66 cSt dla oleju odniesienia, do około 61 cSt dla oleju po 360 ks /100 godz/ pracy /krzywa 1 na wykresie 2/. Podobne obniżenie się lepkości w 323 K /50 °C/ można zaobserwować w oleju eksploatowanym w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy z około 65 cSt dla oleju odniesienia do około 59 cSt dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji.

Przedstawia to krzywa 2 na wykresie 2.

Olej eksploatowany w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy charakteryzuje się nieznacznym obniżeniem lepkości w 323 K /50 °C/ do 60 godz. eksploatacji z 58,7 cSt dla oleju odniesienia do 58 cSt dla oleju po 60 godz.pracy. W trakcie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu pracy obserwuje się wzrost analizowanej wielkości, co przedstawia krzywa 3 na wykresie 2.

Lepkość w 323 K /50 °C/ oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji w tym cyklu pracy wynosi 59,5 cSt.

Zmiany lepkości w 373 K /100 °C/ oleju eksploatowanego w cyklach ^{360ks}(100 godz) pracy zostały przedstawione graficznie na wykresie

sie 3. Jak widać z przebiegu krzywych, lepkość oleju w 373 K /100 °C/ obniża się w trakcie jego eksploatacji. Lepkość oleju eksploатовanego w pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy ulega największemu obniżeniu w czasie pierwszych 108 ks /30 godz/ eksploatacji z około 12 cSt dla oleju odniesienia do 11,2 cSt, natomiast przy dalszej eksploatacji w tym cyklu tj. do 360 ks /100 godz/, lepkość oleju w 373 K /100 °C/ nie przyjmuje wartości niższych niż 11 cSt, co przedstawia krzywa 1 na wykresie 3. Olej eksploатовany w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy charakteryzuje się obniżeniem lepkości w czasie 360 ks /100 godz/ pracy nieco większym niż olej eksploатовany w pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy. Lepkość w 373 K /100 °C/ oleju eksploатовanego w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy obniża się z 12 cSt dla oleju odniesienia do 10,8 cSt dla oleju eksploатовanego przez 360 ks /100 godz/, co przedstawia krzywa 2 na wykresie 3. Zmiany analizowanej wielkości w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy oleju przedstawia krzywa 3 na wykresie 3. Jak widać z przebiegu krzywej zmiany analizowanej wielkości są nieznaczne w porównaniu ze zmianami lepkości w 373 K /100 °C/ obserwowanymi w pierwszym i trzecim cyklu 360 ks /100 godz/ pracy oleju. Lepkość w 373 K /100 °C/ oleju eksploатовanego w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy zawarta jest w granicach 10,6 - 10,9 cSt. Zmiany wskaźników lepkości olejów eksploатовanych w cyklach 360 ks /100 godz/ przedstawiono graficznie na wykresie 4. Jak widać z wykresu, wskaźniki lepkości zawarte są w granicach 92 - 102. Największe zmiany wskaźnika lepkości można zaobserwować w czasie pierwszych 108 ks /30 godz/ eksploatacji, i tak w oleju eksploатовanym w pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu

wskaźnik lepkości obniża się o około 7 jednostek w porównaniu z wartością wskaźnika lepkości dla oleju odniesienia, która wynosi około 101, co przedstawia krzywa 1 na wykresie 4. W oleju eksploatowanym w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu, wskaźnik lepkości obniża się o około 9 jednostek w czasie pierwszych 108 ks /30 godz/ pracy oleju z około 102 dla oleju odniesienia do około 93 dla oleju po 108 ks /30 godz/ eksploatacji w tym cyklu, co przedstawia krzywa 2 na wykresie 4. Najmniejszą zmianą wskaźnika lepkości w pierwszych 108 ks /30 godz/ pracy charakteryzuje się olej eksploatowany w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu. Wskaźnik lepkości oleju obniża się z 97 jednostek dla oleju odniesienia do 94 jednostki dla oleju po 108 ks /30 godz/ eksploatacji, co przedstawia krzywa 3 na wykresie 4. Wskaźniki lepkości olejów eksploatowanych od 108 ks /30 godz/ do 216 ks /60 godz/ w omawianych 360 ks /100 godz/ cyklach pracy zmieniają się nieznacznie. Dopiero dalsza eksploatacja olejów do 360 ks /100 godz/ wywołuje znaczniejsze zmiany wskaźników lepkości, oprócz wskaźnika lepkości oleju eksploatowanego w tym czasie w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy, którego wartość nie odbiegała od wartości uzyskanych dla olejów po 108 ks /30 godz/ i 216 ks /60 godz/ pracy w tym cyklu i wynosiła 93,8 /krzywa 2 na wykresie 4/.

Analizując przebieg krzywej 1 na wykresie 4, można zaobserwować wzrost wskaźnika lepkości oleju eksploatowanego od 216 ks do 360 ks /60 do 100 godz/ w pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy do wartości około 100 jednostek w porównaniu ze wskaźnikiem lepkości oleju po 216 ks /60 godz/

eksploatacji w tym cyklu, którego wartość wynosiła 93,7. Natomiast w przypadku oleju eksploatowanego w tym samym okresie w piątym cyklu 360 ks /100 godz/ eksploatacji wskaźnik lepkości ulega obniżeniu z 95 dla oleju eksploatowanego w tym cyklu przez 216 ks /60 godz/ do 92,2 dla oleju po 360 ks /100 godz/ pracy.

Szczegółowe wyniki oznaczeń lepkości w 373 i 323 K oraz wskaźników lepkości olejów eksploatowanych w cyklach 360 ks i 468 ks /100 i 130 godz/ zebrano w tabeli 2.

Na podstawie wyników uzyskanych z oznaczenia lepkości w 323 K /50 °C/ dla olejów eksploatowanych w cyklach 468 ks /130 godz/ pracy można zauważyć, że posiadają one lepkość w 323 K niższą od lepkości olejów eksploatowanych przez 360 ks /100 godz/ w cyklach 360 ks /100 godz/. Analizowana wielkość w przypadku oleju eksploatowanego w pierwszym cyklu 468 ks /130 godz/ pracy wynosi 59,10 cSt, zaś dla oleju eksploatowanego w drugim 468 ks /130 godz/ cyklu pracy przyjmuje wartość 56,70 cSt. Wartości lepkości w 373 K /100 °C/ dla olejów eksploatowanych przez 468 ks /130 godz/ są podobne i wynoszą 10,86 cSt dla oleju eksploatowanego w pierwszym cyklu 468 ks /130 godz/ pracy, zaś 10,66 cSt dla oleju eksploatowanego w drugim takim cyklu. Ponadto oleje te charakteryzują się wysokimi wskaźnikami lepkości wynoszącymi odpowiednio 98,8 cSt oraz 97,2 cSt.

Charakterystykę lepkościowo-temperaturową olejów eksploatowanych w cyklach 250 i 500 godz przedstawiono graficznie na wykresach 5 - 7.

Jak wynika z wykresu 5, najbardziej charakterystyczne jest obniżenie się lepkości w 323 K /50 °C/ w czasie pierwszych 360 ks /100 godz/ eksploatacji w cyklu 900 ks /250 godz/ oraz w pierwszym i drugim cyklu 1800 ks /500 godz/ pracy oleju z około 62 - 64 cSt dla olejów odniesienia do około 60 cSt dla olejów po 360 ks /100 godz/ eksploatacji. Lepkość oleju eksploatowanego w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu, zmienia się w tym okresie nieznacznie z 58,7 cSt dla oleju odniesienia do 58,2 cSt dla oleju eksploatowanego w tym cyklu przez 360 ks /100 godz/. Eksploatacja oleju w okresie od 360 ks do 1440 ks /100 do 400 godz/ w każdym z omawianych cykli nie wpływa istotnie na zmiany lepkości w 373 K /50 °C/, której wartości utrzymują się w granicach 57-60 cSt. Eksploatacja oleju od 1440 ks do 1800 ks /400 do 500 godz/ w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/ pracy /krzywa 2 na wykresie 5/ spowodowała wzrost jego lepkości w 323 K /50 °C/ z 59,57 cSt dla oleju po 1440 ks /400 godz/ eksploatacji do 60,55 cSt dla oleju, którego okres eksploatacji wynosił 1800 ks /500 godz/. Oleje eksploatowane w tym okresie w drugim i trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ /krzywe 3 i 4 na wykresie 5/ charakteryzują się obniżeniem lepkości odpowiednio z 56,7 cSt i 58,3 cSt dla olejów po 1440 ks /400 godz/ eksploatacji do 56,10 cSt i 55,3 cSt dla olejów eksploatowanych przez 1800 ks /500 godz/. Zmiany lepkości w 373 K /100 °C/ olejów eksploatowanych w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono graficznie na wykresie 6.

Jak widać z wykresu olej eksploatowany przez 360 ks /100 godz/ obniża swoją lepkość w 373 K /100 °C/ z 11 - 11,4 cSt

dla olejów odniesienia do 10,4 - 10,7 dla olejów po 360 ks /100 godz/ pracy, co przedstawiają krzywe 1, 2, 3, 4 na wykresie 6. W czasie dalszej eksploatacji olejów do 1260 ks /350 godz/ lepkości olejów w 373 K /100 °C/ zmieniają się nieznacznie układając się w granicach 10,2 - 10,8 cSt. Od 1260 ks /350 godz/ do 1800 ks /500 godz/ eksploatacji, lepkość olejów w 373 K /100 °C/ zmienia się nieregularnie przyjmując wartości od 10,0 do 11,4 cSt, przy lepkościach olejów eksploatowanych przez 1800 ks /500 godz/ zawartych w zakresie 10,3 do 10,8 cSt, co przedstawiają krzywe 2, 3 i 4 na wykresie 6.

Wskaźniki lepkości olejów eksploatowanych w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ nie przyjmują wartości niższych od 81. Zmiany wskaźników lepkości badanych olejów przedstawiono na wykresie 7. Jak widać z przebiegu krzywych 1, 2, 3 i 4 w pierwszych 360 ks /100 godz/ eksploatacji nastąpiło obniżenie wskaźników lepkości o około 6 do 8 jednostek. W porównaniu do olejów odniesienia w olejach eksploatowanych ponad 360 ks /100 godz/ w pierwszym i drugim cyklu 1800 ks /500 godz/ obserwuje się nieregularne zmiany wskaźników lepkości /krzywe 2, 3 na wykresie 7/ oscylujące wokoło wartości 88. Natomiast oleje eksploatowane w tym okresie w cyklu 900 ks /250 godz/ oraz trzecim 1800 ks /500 godz/ charakteryzują się stabilnymi wartościami wskaźników lepkości wynoszącymi odpowiednio około 85 i około 96 jednostek. Szczegółowo wyniki charakterystyki lepkościowo-temperaturowej olejów eksploatowanych w cyklach 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono w tabeli 3.

W badanych próbkach olejowych stwierdzono obecność wody w ilościach śladowych poza próbką pobraną po 360 ks /100 godz/ w czwartym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy oleju, w której zawartość wody wynosiła 0,15 %. Oznaczając w badanym oleju zmiany zawartości popiołu siarczanowego stwierdzono, że w pierwszym i trzecim cyklu 360 ks /100 godz/ eksploatacji, maksymalną zawartością analizowanej wielkości wynoszącą odpowiednio 0,92% i 0,65 %, charakteryzowały się oleje eksploatowane w tych cyklach przez 216 ks /60 godz/. W przypadku oleju eksploatowanego w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/ pracy nastąpił w ciągu 216 ks /60 godz/ eksploatacji wzrost zawartości popiołu siarczanowego o 0,18 % w stosunku do jego zawartości w oleju odniesienia, co przedstawia krzywa 1 na wykresie 8. W przypadku oleju eksploatowanego przez 216 ks /60 godz/ w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/ analizowana wielkość wzrosła o 0,8 % w porównaniu z olejem odniesienia co przedstawia krzywa 2 na wykresie 8. Dla oleju eksploatowanego w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy maksimum zawartości popiołu siarczanowego wynosi 1,05 % i przypada na olej eksploatowany przez 108 ks /30 godz/, co przedstawia krzywa 3 na wykresie 8. Eksploatacja oleju od 216 ks /60 godz/ do 360 ks /100 godz/ w każdym z omawianych cykli pracy wpływa na obniżenie zawartości popiołu siarczanowego. Szczegółowo wyniki oznaczeń analizowanej wielkości w olejach eksploatowanych w cyklach 360 ks /100 godz/ i 468 ks /130 godz/ zostały przedstawione w tabeli 2. Jak widać z danych zawartych w tabeli przedłużenie eksploatacji oleju do 468 ks /130 godz/ nie wpływa na zwiększenie się w oleju zawartości popiołu siarczanowego.

Zmiany zawartości popiołu siarczanowego w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zostały przedstawione graficznie na wykresie 9. Jak widać z przebiegu krzywej 1 na wykresie 9 w czasie eksploatacji oleju w cyklu 900 ks /250 godz/ zawartość popiołu siarczanowego wzrasta liniowo z około 0,65 % dla oleju odniesienia do około 0,77 % dla oleju po 900 ks /250 godz/ eksploatacji. W oleju eksploatowanym w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/ w okresie do 540 ks /150 godz/ zawartość popiołu siarczanowego utrzymuje się na poziomie 0,68 %, po czym wzrasta osiągając wartość około 0,83 % dla oleju eksploatowanego przez 720 ks /200 godz/. W czasie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu analizowana wielkość utrzymuje się w granicach 0,74 - 0,80 %, co przedstawia krzywa 2 na wykresie 9. W oleju eksploatowanym w drugim 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy zawartość popiołu siarczanowego ulega obniżeniu z około 0,7 % dla oleju odniesienia do około 0,64 % dla oleju po 900 ks /250 godz/. Dalsza eksploatacja oleju w tym cyklu spowodowała wzrost analizowanej wielkości do około 0,74 % dla oleju po 1080 ks /300 godz/ eksploatacji, a następnie obniżenie się zawartości popiołu siarczanowego poniżej 0,62 % dla olejów eksploatowanych od 1080 ks /300 godz/ do 1800 ks /500 godz/, co przedstawia krzywa 3 na wykresie 9. W oleju eksploatowanym w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ zawartość popiołu siarczanowego do 1080 ks /300 godz/ pracy oscyluje wokół wartości około 0,62 %, natomiast dalsza eksploatacja oleju w tym cyklu wpływa na wzrost analizowanej wielkości do około 0,68 %. Zmiany zawartości popiołu siarczanowego w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ przedstawia na wykresie 9 krzywa 4.

Szczegółowo wyniki oznaczeń popiołu siarczanowego w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono w tabeli 3.

Zmiany stabilności termooksydacyjnej w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks /100 godz/ zostały przedstawione graficznie na wykresie 10. Jak widać z przebiegu krzywej 1 na wykresie 10 w oleju eksploatowanym w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/ następuje nieznaczny wzrost stabilności termooksydacyjnej w czasie eksploatacji z około 60 min. dla oleju odniesienia do około 66 min. dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji w tym cyklu. W oleju eksploatowanym w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu następuje obniżenie analizowanej wielkości z około 49 min. dla oleju odniesienia do około 31 min. dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji w tym cyklu, co przedstawia na wykresie 10 krzywa 2. W czasie eksploatacji oleju w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy następuje obniżenie stabilności termooksydacyjnej oleju do około 43 min. po 216 ks /60 godz/ jego eksploatacji w porównaniu z wartością około 61 min., którą charakteryzował się olej odniesienia. W oleju eksploatowanym przez 360 ks /100 godz/ w tym cyklu nastąpił nieznaczny wzrost stabilności termooksydacyjnej do wartości około 49 min., co przedstawia krzywa 3 na wykresie 10.

Szczegółowo wyniki oznaczeń stabilności termooksydacyjnej w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks i 467 ks /100 i 130 godz/ zostały przedstawione w tabeli 2. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 2 odnośnie olejów eksploatowanych w cyklach 468 ks /130 godz/, to przedłużenie eksploatacji oleju z 360 ks do 468 ks /ze 100 do 130 godz/ nie obniżyło wyraźnie stabilności termooksydacyjnej olejów, której wartość nie obni-

żyła się poniżej 40 min.

Zmiany stabilności termooksydacyjnej w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zostały przedstawione graficznie na wykresie 11. W oleju eksploatowanym w cyklu 900 ks /250 godz/ wartości analizowanej wielkości są zawarte w zakresie 44 - 50 min., co przedstawia krzywa 1 na wykresie 11. Stabilność termooksydacyjna oleju eksploatowanego w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/ ulega obniżeniu w ciągu pierwszych 720 ks /200 godz/ pracy z około 46 min. dla oleju odniesienia do około 44 min. dla oleju po 720 ks /200 godz/ eksploatacji. W czasie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu pracy, daje się zaobserwować wzrost analizowanej wielkości do około 58 min. dla oleju eksploatowanego przez 1080 ks /300 godz/, a następnie wartość stabilności termooksydacyjnej ulega obniżeniu do 30 min. dla oleju eksploatowanego przez 1800 ks /500 godz/, co przedstawia krzywa 2 na wykresie 11. Wartości stabilności termooksydacyjnej oleju eksploatowanego w drugim i trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ są zawarte w granicach od 34 - 50 min., co przedstawiają krzywe 3 i 4 na wykresie 11.

Szczegółowo wyniki oznaczeń stabilności termooksydacyjnej w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zostały przedstawione w tabeli 3.

Zmiany zawartości koksu w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks /100 godz/ zostały przedstawione graficznie na wykresie 12. W oleju eksploatowanym w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/ zaobserwowano liniowy wzrost zawartości koksu z około 0,7 % dla oleju odniesienia do około 1,7 % dla oleju po 360 ks /100 godz/ pracy w tym cyklu, co przedstawia na wykre-

sie 12 krzywa 1. Podobne zmiany zaobserwowano w oleju eksploatowanym w piątym cyklu 360 ks /100 godz/, gdzie zawartość koksu wzrosła z około 0,7 % dla oleju odniesienia do około 1,4 % dla oleju po 360 ks /100 godz/, co przedstawia na wykresie krzywa 3. W oleju eksploatowanym w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu daje się zauważyć wzrost zawartości koksu w czasie pierwszych 108 ks /30 godz/ eksploatacji z około 0,8 % dla oleju odniesienia do około 1,8 % dla oleju po 108 ks /30 godz/ pracy, co przedstawia na wykresie 12 krzywa 2. Dalsza eksploatacja oleju w tym cyklu prowadzi do obniżenia analizowanej wielkości do około 1,0 % dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji.

Szczegółowo wyniki oznaczeń koksu w olejach eksploatowanych w cyklach 360 i 468 ks /100 i 130 godz/ zostały przedstawione w tabeli 2.

Zmiany zawartości koksu w oleju eksploatowanym w cyklach 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/ zostały przedstawione graficznie na wykresie 13. Jak widać z przebiegu krzywych 1, 2, 3, 4 na wykresie pierwsze 360 ks /100 godz/ eksploatacji wywołuje wzrost zawartości koksu w oleju z około 0,7 - 0,9 % do około 1,0 - 1,5 %. Zawartość koksu w olejach dłużej eksploatowanych w analizowanych cyklach jest zawarta w granicach od 1,0 % do 1,9 %. Najintensywniejszy wzrost zawartości koksu w czasie pracy przypada na olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/, co przedstawia na wykresie krzywa 2.

Szczegółowo wyniki analiz zawartości koksu w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks zebrano w tabeli 3.

Rezerwę alkaliczną oleju eksploatowanego w cyklach 360 ks /100 godz/ określono przed, oraz po utlenieniu pobranej do ana-

lizy próbki. Zmiany liczby zasadowej w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks /100 godz/ zostały przedstawione graficznie na wykresie 14. Krzywe "a" na wykresie przedstawiają zmiany liczby zasadowej w olejach, w których nie przeprowadzono sztucznego starzenia poprzez utlenianie w warunkach laboratoryjnych. Jak widać z przebiegu krzywych "a" 1, 2, 3 liczba zasadowa oleju ulega obniżeniu w czasie eksploatacji z około 5,0 - 5,5 mg KOH/g dla olejów odniesienia do około 4,0 mg KOH/g dla olejów po 360 ks /100 godz/ pracy. Można zauważyć, że w oleju po 360 ks /100 godz/ w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/ liczba zasadowa osiągnęła wartość około 3,3 mg KOH/g.

Zmiany liczby zasadowej w olejach po przeprowadzeniu sztucznego starzenia przez utlenianie olejów w warunkach laboratoryjnych przedstawiają na wykresie 14 krzywe 1, 2, 3 "b". Porównując przebieg krzywych 1, 2, 3 "a" oraz 1, 2, 3 "b" można zaobserwować, że utlenienie oleju powoduje obniżenie wartości liczby zasadowej o około 1,5 mg KOH/g.

Szczegółowo wyniki oznaczeń liczby zasadowej w olejach eksploatowanych w cyklu 360 ks /100 godz/ zebrano w tabeli 2.

W czasie eksploatacji oleju w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zaobserwowano nieregularne zmiany liczby zasadowej, co przedstawiają krzywe 1, 2, 3, 4 na wykresie 15. Nieregularne zmiany liczby zasadowej w czasie eksploatacji mogą być spowodowane uzupełnianiem ubytków w układzie smarowania porcjami świeżego oleju. Analizowana wielkość przyjmowała wartości większe od 2,8 mg KOH/g. Tylko olej eksploatowany przez 1260 ks /350 godz/ w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/ posiadał liczbę zasadową niższą od pozostałych, której wartość wyno-

siła 2,59 mg KOH/g. Szczegółowo wyniki oznaczeń liczby zasadowej w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zebrano w tabeli 3.

W oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks /100 godz/ oznaczono przed i po utlenieniu zawartość stałych ciał obcych /związki nierozpuszczalne w benzenie/. Wyniki oznaczeń zebrano w tabeli 2. Analizowana wielkość w olejach przed utlenieniem przyjmuje wartości leżące w granicach 0,003 - 0,018 %, natomiast po przeprowadzeniu sztucznego starzenia oleju nastąpił wzrost tej wielkości, której wartości mieściły się w granicach 0,010 - 0,032 %. W oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ oznaczono zawartość osadów nierozpuszczalnych w benzenie. Zmiany zachodzące w czasie eksploatacji w zakresie tej wielkości przedstawiono graficznie na wykresie 16. Jak widać z przebiegu krzywej 1 na wykresie 16 zawartość osadów nierozpuszczalnych w benzenie, w oleju eksploatowanym w cyklu 900 ks /250 godz/ zmienia się nieznacznie w czasie jego pracy, nie przekraczając wartości 0,2 %. Podobnie zmienia się analizowana wielkość w oleju eksploatowanym do 900 ks /250 godz/ w pierwszym i drugim cyklu 1800 ks /500 godz/ co przedstawiają na wykresie 16 krzywe 2 i 3. W tym samym okresie w oleju eksploatowanym w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ następuje liniowy wzrost zawartości osadów nierozpuszczalnych w benzenie z 0,2 % dla oleju odniesienia do około 0,6 % dla oleju po 900 ks /250 godz/. Dalszy okres eksploatacji oleju w cyklach 1800 ks /500 godz/ przyczynia się do wzrostu zawartości osadów nierozpuszczalnych w benzenie, której wartości są zawarte w granicach od 0,2 % do 1,4 %.

Szczegółowo wyniki oznaczeń osadów nierozpuszczalnych w benzenie w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zebrano w tabeli 3.

W oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ analizowano zmiany temperatury zapłonu, które przedstawiono graficznie na wykresie 17. Jak widać z przebiegu krzywych 1, 2, 4 na wykresie 17, charakterystyczne jest obniżenie analizowanej wielkości w oleju eksploatowanym w tych cyklach przez 360 ks /100 godz/ w porównaniu z olejami odniesienia z 527 - 537 K /254 - 264 °C/ do 517 - 523 K /244-250 °C/. W czasie dalszej eksploatacji oleju w poszczególnych cyklach pracy nie zaobserwowano regularności w zmianach temperatury zapłonu, której wartości zmieniają się w granicach około 513-533 K /240-260 °C/.

Obserwowane nieregularności zmian mogą wynikać z odparowywania oleju w czasie eksploatacji i jego odświeżania oraz rozcieńczenia środka smarowego paliwem. W ostatniej próbce oleju eksploatowanego w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu zaobserwowano obniżenie się temperatury zapłonu do 509 K /236 °C/. Fakt ten można tłumaczyć nadmiernym rozcieńczeniem oleju paliwem.

Szczegółowo wyniki oznaczeń analizowanej wielkości w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks zostały przedstawione w tabeli 3.

Zmiany zawartości szlamów w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zostały przedstawione na wykresach 18 - 20.

Analizując zmiany szlamów strącalnych przedstawione przez krzywe 1, 2, 3 i 4 na wykresie 18 można stwierdzić, że wraz z przedłużaniem czasu eksploatacji następuje wzrost zawartości szlamów strącalnych z około 0,1 % dla olejów odniesienia do około 0,2 - 0,4 % dla olejów po 720 ks /200 godz/ pracy.

Zmiany zawartości szlamów całkowitych i zawieszonych przedstawiają krzywe 1, 2, 3 i 4 na wykresach 19 i 20. Można zauważyć wzrost zawartości szlamów zawieszonych w oleju do około 1440 ks /400 godz/ jego pracy z poniżej 1 % dla olejów odniesienia do 1,5 - 2,0 % dla olejów po 1400 ks /400 godz/ eksploatacji oraz wzrost zawartości szlamów całkowitych w tym okresie z poniżej 1 % dla olejów odniesienia do 1,6 - 2,6 % dla olejów po 1440 ks /400 godz/ pracy. W końcowym okresie eksploatacji oleju w tych cyklach zawartość szlamów nieco się zmniejsza, co przedstawiają krzywe 2, 3 i 4 na wykresach 19 i 20.

Obserwowany charakter zmian zawartości szlamów w badanym oleju można tłumaczyć cykliczną wymianą wkładów filtracyjnych oraz odświeżaniem oleju w czasie eksploatacji. Szczegółowo wyniki oznaczeń szlamów w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zostały przedstawione w tabeli 3.

5.2. Ocena własności smarnych eksploatowanych olejów silnikowych.

Wykonane badania smarności oleju eksploatowanego w cyklach 360 i 468 ks /100 i 130 godz/ pozwoliły na określenie obciążenia, przy którym następuje zatarcie kulek w aparacie czterokulowym. Wyniki testów oleju eksploatowanych w cyklach 360 i 468 ks /100 i 130 godz/ przedstawiono graficznie na wykresach 21 i 22, oraz zebrano w tabeli 4.

Jak widać z wykresów olej eksploatowany w cyklu 360 ks /100 godz/ posiada odporność na zatarcie utrzymującą się na jednakowym poziomie obciążenia 220 kG. Olej eksploatowany w cyklu 468 ks /130 godz/ cechuje się wyższą odpornością na zatarcie wynoszącą 240 kG. Jednakowe własności smarne oleju eksploatowanego w cyklu 360 ks /100 godz/ pracy mogą wynikać z podobnej zawartości w badanych olejach związków o charakterze polarnym.

Olej eksploatowany w cyklu 1800 ks /500 godz/ w miarę wydłużania czasu pracy do 1080 ks /300 godz/ wykazuje wzrost odporności na zatarcie co zostało przedstawione na wykresach 23 i 24.

Jak widać z przedstawionych krzywych 1, 2, 3 na wykresie 23 zatarcie kulek w aparacie czterokulowym dla oleju odniesienia następuje przy obciążeniu 200 kG. Olej po 360 ks /100 godz/ eksploatacji posiada lepsze własności smarne w porównaniu z olejem odniesienia, gdyż obciążenie, przy którym następuje zatarcie wzrosło do 220 kG, co przedstawia krzywa 2 na wykresie 23. Krzywa 3 na wykresie 23 przedstawia graficznie wyniki testu odporności na zatarcie dla oleju eksploatowanego przez

720 ks /200 godz/ w 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy. Olej ten charakteryzuje się lepszymi własnościami smarnymi w stosunku do olejów omówionych powyżej. Zatarcie kulek w aparacie czterokulowym nastąpiło pod obciążeniem 260 kG.

Wyniki testów oleju eksploatowanego przez 1080 ks /300 godz/, 1440 ks /400 godz/ i 1800 ks /500 godz/ w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ przedstawiono graficznie na wykresie 24. Jak widać z przebiegu krzywych 1, 2, 3 na wykresie najlepsze własności smarne posiada olej eksploatowany przez 1080 ks /300 godz/, krzywa 1. Odporność tego oleju na zatarcie wzrosła o 50 % w stosunku do oleju odniesienia /krzywa 1 na wykresie 23/. Dla oleju po 1080 ks /300 godz/ eksploatacji w tym cyklu pracy zatarcie kulek w aparacie następowało dopiero pod obciążeniem 300 kG. Własności smarne olejów eksploatowanych przez 1440 ks /400 godz/ i 1800 ks /500 godz/ nieco się pogorszyły w porównaniu z olejem po 1080 ks /300 godz/ eksploatacji ale są znacznie lepsze od własności smarnych jakie posiadał olej odniesienia.

Szczegółowo wyniki testów oleju eksploatowanego w cyklach 360 ks /100 godz/ oraz 468 ks /130 godz/ zostały przedstawione w tabeli 4, natomiast wyniki testów oleju eksploatowanego w cyklu 1800 ks /500 godz/ zostały przedstawione w tabeli 5.

5.3. Badanie składu grupowego.

W czasie eksploatacji oprócz zmian reologicznych zachodzą w oleju zmiany w składzie grupowym. W przeprowadzonych badaniach zmiany składu grupowego w czasie eksploatacji oleju obserwowano na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych rozdziałów chromatograficznych.

Olej eksploatowany przez 360 ks i 468 ks /100 i 130 godz/ charakteryzuje się nieznacznymi zmianami składu grupowego w czasie eksploatacji. Wyniki przeprowadzonych rozdziałów chromatograficznych oleju eksploatowanego w I cyklach 360 ks /100 godz/ i 468 ks /130 godz/ zostały przedstawione w tabeli 6.

Udział węglowodorów parafinowo-naftenowych w oleju eksploatowanym w cyklu 360 ks /100 godz/ zwiększył się bardzo nieznacznie i wynosił dla próbki pobranej po 360 ks /100 godz/ 62,22 %, przy udziale tej grupy węglowodorów w oleju odniesienia równym 61,28 %. Zaobserwowano obniżenie się udziału węglowodorów aromatycznych w czasie 360 ks /100 godz/ eksploatacji o około 2 % tj. od 34,69 % dla oleju odniesienia do 32,58 % dla oleju po 360 ks /100 godz eksploatacji. Zaobserwowano również wzrost zawartości żywic w czasie 360 ks /100 godz/ eksploatacji oleju z 1,89 % dla oleju odniesienia do 2,90 % dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji.

Olej eksploatowany w I cyklu 468 ks /130 godz/ charakteryzował się zwiększonym udziałem frakcji parafinowo-naftenowej /67,40 %/ w porównaniu z olejem eksploatowanym w I cyklu 360 ks /100 godz/ /około 62 %/. Udział węglowodorów aromatycznych w badanym oleju uległ obniżeniu o około 4 % w porównaniu z olejem eksploatowanym w I cyklu 360 ks /100 godz/ eksploatacji, w któ-

rym wynosił on około 32 %. Na uwagę zasługuje fakt znacznego wzrostu udziału żywic w badanym oleju /3,29 %/, czego przyczyną mogła być przedłużona o 108 ks /30 godz/ w tym cyklu eksploatacji elementu filtrującego.

Olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/ wykazuje nieznaczną zmianę udziału frakcji parafinowo-naftenowej do 360 ks /100 godz/ pracy /z 46,8 % dla oleju odniesienia do 45,8 % dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji/, a następnie rośnie w przedziale od /100 do 150 godz/ 360 do 540 ks eksploatacji uzyskując wartość 56,0 %. Dalsza eksploatacja oleju do 900 ks /250 godz/ powoduje obniżenie udziału frakcji parafinowo-naftenowej do wartości 40,5 %. co pokazuje krzywa 1 na wykresie 25. Obniżeniu się udziału tej frakcji odpowiada wzrost frakcji żywic oraz aromatów w oleju, co pokazuje krzywa 1 na wykresach 26 i 27.

Olej eksploatowany w cyklach 1800 ks /500 godz/ pracy charakteryzuje się wzrostem udziału frakcji parafinowo - naftenowej w pierwszych 360 ks /100 godz/ eksploatacji /z około 47 %/ dla olejów odniesienia do około 54 % dla olejów po 360 ks /100 godz/ eksploatacji/, co przedstawiają krzywe 2, 3, 4 na wykresie 25. Wzrost udziału analizowanej frakcji wywołał obniżenie lepkości oleju w tym okresie eksploatacji. Zawartość węglowodorów parafinowo-naftenowych w oleju eksploatowanym od 360 ks do 1440 ks /od 100 do 400 godz/ w pierwszym i drugim cyklu 1800 ks /500 godz/ utrzymuje się w granicach 49 - 54 %. Olej eksploatowany w tym okresie w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu charakteryzuje się wzrostem udziału węglowodorów parafinowo-naftenowych do około 60 %. Olej eksploatowany przez 1440 i 1800 ks /400 i 500 godz/ w tym cyklu zawiera węglo-

wodory parafinowo-naftenowe utrzymujące się na poziomie 49 %. W tym okresie w oleju eksploatowanym przez 1800 ks /500 godz/ w drugim 1800 ks /500 godz/ cyklu daje się zauważyć wzrost udziału frakcji parafinowo-naftenowej do 58,66 % z 53,30 % dla oleju po 1440 ks /400 godz/ eksploatacji w tym cyklu.

Wyniki analizy zawartości węglowodorów aromatycznych w olejach eksploatowanych w cyklach 1800 ks /500 godz/ przedstawiono graficznie na wykresie 26. Jak widać z wykresu w pierwszych 360 ks /100 godz/ eksploatacji następuje obniżenie udziału węglowodorów aromatycznych z około 48 % dla olejów odniesienia do około 41 % dla olejów po 360 ks /100 godz/ eksploatacji. W przypadku oleju eksploatowanego w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/ dalsza eksploatacja do 1080 ks /300 godz/ powoduje zwiększenie się udziału analizowanej frakcji do 45,77 %, po czym udział ten nieznacznie maleje do 44,4 %. Olej eksploatowany w drugim 1800 ks /500 godz/ cyklu po 360 ks /100 godz/ tj. do 720 ks /200 godz/ eksploatacji zwiększa w ciągu następnych 360 ks /100 godz/ zawartość węglowodorów aromatycznych do 45,04 %, po czym udział tej grupy węglowodorów w oleju obniża się osiągając w oleju przy końcu cyklu tj. po 1800 ks /500 godz/ eksploatacji wartość 36,44 %.

Olej eksploatowany w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu odróżnia się od pozostałych obniżaniem się zawartości węglowodorów aromatycznych do 1080 ks /300 godz/ pracy, gdzie analizowana wielkość wynosi 35,44 %. Po tym okresie udział węglowodorów aromatycznych zwiększa się do 45,51 dla oleju po 1440 ks /400 godz/ pracy, a następnie nieznacznie się zmniejsza do 44,77 % dla oleju przypadającego na koniec tego cyklu.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono wzrost zawartości żywic w oleju w czasie eksploatacji w cyklach 1800 ks /500 godz/, co przedstawiają graficznie krzywe 2, 3, 4 na wykresie 27. Żywice w badanych olejach są zawarte w granicach od 1,5 % do 3 %, za wyjątkiem oleju eksploatowanego przez 1800 ks /500 godz/ w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu, w którym zawartość żywic wynosi 4,33 %.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabelach 6 i 7 oraz na wykresach 25, 26, 27 skład grupowy w czasie przedłużonej do 1800 ks /500 godz/ eksploatacji oscyluje wokół wartości charakteryzującej olej odniesienia.

5.4. Badanie składu strukturalno-grupowego.

Zmiany zachodzące w oleju w trakcie jego eksploatacji mogą być również obserwowane poprzez zmiany udziału węgli parafinowych, aromatycznych i naftenowych.

W oleju eksploatowanym w I cyklu 360 ks /100 godz/ i 468 ks /130 godz/ przeprowadzono analizę strukturalną metodami wg ASTM oraz ndM, których wyniki przedstawiono w tabelach 8 i 9.

Jak widać z danych liczbowych zawartych w tabeli 8 w czasie eksploatacji oleju w cyklu 360 ks /100 godz/ następuje wzrost zawartości węgli występujących w strukturze parafinowej /z około 60 % dla oleju odniesienia do około 65 % dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji/, przy jednoczesnym obniżeniu się udziału węgli występujących w strukturze naftenowej /z około 36 % dla oleju odniesienia do około 33 % dla oleju eksploatowanego przez 360 ks /100 godz//.

W oleju eksploatowanym przez 468 ks /100 godz/ w cyklu 468 ks /130 godz/ zawartość węgli występujących w strukturze parafinowej i naftenowej wynosi odpowiednio 60,73 % oraz 34,18 %.

Udział węgli występujących w strukturze aromatycznej jest dla oleju eksploatowanego w cyklu 360 ks /100 godz/ zawarty w granicach 1,8 - 3,8 %, natomiast dla oleju eksploatowanego w cyklu 468 ks /130 godz/ wynosi 5,09 %.

Wyniki analizy strukturalnej oznaczonej metodą ndM zebrano w tabeli 9. Jak widać z danych liczbowych zawartych w tabeli w czasie 216 ks /60 godz/ eksploatacji oleju wzrasta w nim zawartość węgli występujących w strukturze parafinowej

/z około 58 % dla oleju odniesienia do około 61,6 % dla oleju po 216 ks /60 godz/ eksploatacji/, dalsza eksploatacja oleju do 360 ks /100 godz/ powoduje obniżenie się w nim udziału analizowanej wielkości do 58 %. Zawartość węgla występujących w strukturze naftenowej maleje w czasie pierwszych 108 ks /30 godz/ pracy oleju /z około 37 % dla oleju odniesienia do około 32 % dla oleju po 108 ks /30 godz/ eksploatacji/, a następnie wzrasta osiągając dla oleju po 360 ks /100 godz/ wartość 36,4 %. Zawartość węgla występujących w strukturze aromatycznej w oleju eksploatowanym w cyklu 360 ks /100 godz/ mieści się w zakresie około 4,5 % do około 5,6 %.

Ilość pierścieni naftenowych oraz aromatycznych w średniej cząsteczce zmienia się nieregularnie oscylując wokół wartości odpowiednio około 2,5 oraz 0,3.

Skład strukturalny oleju eksploatowanego przez 468 ks /130 godz/ nie odbiega od składu oleju eksploatowanego w cyklach 360 ks /100 godz/.

5.4.1. Badania w podczerwieni.

Związki organiczne zawarte w oleju wykazują w zakresie podczerwieni wiele pasm absorpcji.

Dla węglowodorów z grupy alkanów najbardziej charakterystyczne i najwyraźniejsze są pasma leżące w obszarze 3000 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} oraz przy około 720 cm^{-1} .

Cykloalkany dają widmo niemal identyczne z alkanami. Dla węglowodorów aromatycznych charakterystyczne są pasma absorpcji w obszarach $900 - 675\text{ cm}^{-1}$, $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ i przy 1610 cm^{-1} .

W czasie utleniania oleju w trakcie eksploatacji tworzą się różne związki tlenowe o różnych położeniach pasm absorpcji i różnych ich natężeniach. Dokonując analizy widm IR olejów w czasie ich eksploatacji można obserwować przebieg procesu starzenia.

Analizując widma IR oleju eksploatowanego w pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy /wykres 28/ można zauważyć wzrost zawartości struktur parafinowych /pasmo $740 - 720\text{ cm}^{-1}$ /. W czasie eksploatacji oleju następuje nieznaczny wzrost odwodornionych struktur aromatycznych /pasmo 1610 cm^{-1} /. W widmie IR próbki oleju pobranej po 360 ks /100 godz/ pracy w tym cyklu pojawia się pik o słabej intensywności 1640 cm^{-1} , czego nie obserwuje się w widmach pozostałych próbek oleju pochodzących z tego cyklu pracy. Obecność tego piku może świadczyć o powstaniu związków typu ketonów, oraz o obecności wiązań podwójnych $C = C$. Słabo zarysowujące się piki w zakresie $3800 - 3100\text{ cm}^{-1}$ świadczą o obecności grup OH. Pasma absorpcji

1735 cm^{-1} informuje^o obecności estrów. Piki absorpcji o słabej intensywności w zakresie 1650 - 1550 cm^{-1} mogą pochodzić od absorpcji soli kwasów karboksylowych.

Charakterystyczne pasma absorpcji o największej intensywności występujące w widmie badanego oleju to 1390-1370 cm^{-1} odpowiadające drganiom grupy CH_3 w układzie $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---C/CH}_3/2 \end{array}$ oraz C - CH_3 alkanów i końcowych grup pierścieni alifatycznych. Pasma 1490 - 1450 cm^{-1} pochodzi od drgań grupy CH_3 i CH_2 w alkanach, zaś pasmo 2890 - 2850 cm^{-1} powstało w wyniku drgań grup CH , CH_2 i CH_3 .

Wyżej wymienione pasma absorpcji w przypadku oleju dłużej eksploatowanego w cyklu 360 ks /100 godz/ charakteryzują się silniejszym natężeniem.

Widma IR olejów eksploatowanych w cyklach 468 ks /130 godz/ charakteryzują się podobnym ułożeniem pasm absorpcji jak w oleju eksploatowanym w cyklu 360 ks /100 godz/, co przedstawiono na wykresie 29.

Widma oleju eksploatowanego w cyklu 900 ks /250 godz/ przedstawiono na wykresie 30.

Daje się zauważyć wzrost absorpcji w zakresie 740-720 cm^{-1} dla oleju dłużej eksploatowanego. Pasma to odpowiada drganiom szkieletowym grup CH_2 w węglowodorach parafinowych, co można tłumaczyć powstaniem w oleju nowych związków parafinowych o ilości grup CH_2 w szkielecie $\gg 4$ lub kondensacją węglowodorów związaną z rozbudową szkieletu.

W czasie eksploatacji oleju w cyklu 900 ks /250 godz/ obserwuje się wzrost absorpcji w paśmie 1610 cm^{-1} . Absorpcja w tym zakresie odpowiada odwodornionym strukturom

aromatycznym. Jest ona najmniejsza dla oleju odniesienia /krzywa 1 na wykresie 30/, a największa dla oleju eksploatowanego przez 900 ks /250 godz/ /krzywa 4 na wykresie 30/. Jest to związane z postępującym procesem starzenia oleju. Proces starzenia oleju eksploatowanego w tym cyklu pracy można również obserwować poprzez zmiany absorpcji w obszarze $1750 - 1710 \text{ cm}^{-1}$. Sygnał w widmie IR przypadający na ten zakres jest związany z obecnością w oleju grup karbonylowych C=O . Charakterystyczne jest również występowanie sygnału w zakresie $3800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, który świadczy o obecności grup OH. Sygnału tego nie obserwuje się dla oleju odniesienia cyklu 900 ks /250 godz/ pracy. Wykres 31 przedstawia widma IR olejów eksploatowanych w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/. W zakresie $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ w olejach po 360 ks /100 godz/ i 720 ks /200 godz/ eksploatacji /krzywa 2 i 3 na wykresie/ pojawia się sygnał absorpcji, który nie występuje w oleju odniesienia /krzywa 1 na wykresie/. Pozostałe pasma absorpcji występują w takim samym ułożeniu i o podobnej intensywności. Wykres 32 przedstawia widma IR olejów eksploatowanych przez 1080, 1440 i 1800 ks /300, 400 i 500 godz/ w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy. Można zauważyć, że w widmach tych olejów nie ulegają zmianie najbardziej charakterystyczne pasma absorpcji. W oleju eksploatowanym w tym cyklu przez 1440 i 1800 ks /400 i 500 godz/ wykształcają się piki absorpcji w zakresie $940 - 920 \text{ cm}^{-1}$, $1050 - 1020 \text{ cm}^{-1}$, $1100 - 1050 \text{ cm}^{-1}$. Ponadto można zauważyć zmianę intensywności absorpcji w zakresie $1020 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, $1330 - 1290 \text{ cm}^{-1}$, $1750 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Powyższe zmiany absorpcji w widmie mogą świadczyć o nieznacznie

postępującym procesie starzenia oleju. Charakterystyczne jest również występowanie w widmie analizowanych olejów pasm absorpcji w zakresie $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, które świadczą o obecności grupy OH.

Dla szerszego zobrazowania zmian zachodzących w oleju w czasie jego eksploatacji wykonano widmo IR pozostałości używanej po przesączeniu eksploatowanego oleju /wykres 33/.

Charakterystyczne jest występowanie pasm absorpcji $1380 - 1320 \text{ cm}^{-1}$, $1640 - 1520 \text{ cm}^{-1}$, $2980 - 2820 \text{ cm}^{-1}$ oraz $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. Pasma absorpcji w powyższych zakresach są charakterystyczne dla odwodornionych struktur aromatycznych oraz soli kwasów karboksylowych.

Można zauważyć, że widma IR olejów odniesienia w cyklach 360, 468, 900 i 1800 ks /100, 130, 250 i 500 godz/ nie wykazują sygnału absorpcji w zakresie $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, natomiast w olejach dłużej eksploatowanych w tych cyklach pracy, sygnał ten jest w przybliżeniu podobnej intensywności. W czasie eksploatacji oleju w okresie 1800 ks /500 godz/ na podstawie analizy widm w podczerwieni można stwierdzić, że proces starzenia oleju zostaje zatrzymany na tym samym poziomie, czego przyczyną może być odświeżanie oleju w czasie eksploatacji.

Na podstawie widm IR określono w eksploatowanym oleju zawartość węgli parafinowych, naftenowych i aromatycznych. Wyniki oznaczeń procentowej zawartości poszczególnych węgli w oleju eksploatowanym w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ zostały przedstawione w tabeli 10.

Procentowa zawartość węgli parafinowych wzrasta z 63,55 % dla oleju odniesienia do 67,84 % dla oleju po 1440 ks /400 godz/

eksploatacji, a dla końcowej próbki oleju w tym cyklu tj. oleju eksploatowanego przez 1800 ks /500 godz/ wynosi 66,23 %. Procentowa zawartość węgli aromatycznych wzrasta w czasie pierwszych 720 ks /200 godz/ pracy oleju z 9,11 % dla oleju odniesienia do 23,95 % dla oleju eksploatowanego przez 720 ks /200 godz/, a następnie maleje utrzymując się w granicach 12 %.

Udział procentowej zawartości węgli naftenowych maleje w czasie eksploatacji oleju z 27,34 % dla oleju odniesienia do 10,84 % dla oleju po 720 ks /200 godz/ eksploatacji, po czym wzrasta utrzymując się w oleju dłużej eksploatowanym w granicach około 20 %.

Zmiany udziału zawartości poszczególnych struktur węgli związane są ze zmianami chemicznymi zachodzącymi w oleju. Zmiany te znajdują odbicie we własnościach reologicznych, a zwłaszcza lepkości w czasie eksploatacji oleju. Wzrost udziału węgli parafinowych powoduje spadek lepkości, natomiast wzrost udziału węgli aromatycznych powoduje jej wzrost.

Przy zastosowaniu badań widm IR eksploatowanych olejów określono zawartość grup metylowych występujących w strukturach opisanych w p. 3.4.2.2. Wyniki oznaczeń zebrano w tabelach 12 i 13. Jak widać z danych liczbowych przedstawionych w tabeli 12, w oleju eksploatowanym w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/ zawartość grup metylowych w strukturach typu I /C₁/ obniża się z około 1,9 % dla oleju odniesienia do około 1,7 % dla oleju eksploatowanego do 360 ks /100 godz/. W czasie eksploatacji oleju w cyklu 1800 ks /500 godz/ zawartość analizowanej wielkości utrzymuje się w granicach 1,81 - 1,89 %. Obliczając zawartość grup metylowych w strukturach typu II i III /C₂/

otrzymano wartości ujemne.

Wyniki oznaczeń zawartości grup metylowych w izolowanych izopropylowych i izolowanych metylowych rozgałęzieniach łańcucha przedstawiono w tabeli 13.

Jak wynika z danych liczbowych zawartość grup metylowych w izolowanych izopropylowych rozgałęzieniach łańcucha $/C_1/$ zmienia się nieregularnie w czasie eksploatacji w granicach 0,034 - 0,076 % dla oleju eksploatowanego w cyklu 360 ks /100 godz/, oraz 0,039 - 0,115% dla oleju eksploatowanego w cyklu 1800 ks /500 godz/.

Zawartość grup metylowych w izolowanych metylowych rozgałęzieniach łańcucha $/C_2/$ jest większa od omówionej powyżej zawartości $/C_1/$ i zmienia się w granicach 0,058 - 0,124 % dla oleju eksploatowanego w cyklu 360 ks /100 godz/ i 0,068 - 0,154% dla oleju eksploatowanego w cyklu 1800 ks /500 godz/.

Nieregularne zmiany zawartości grup metylowych mogą być związane z odświeżaniem oleju w czasie jego eksploatacji.

5.4.2. Badania w ultrafiolecie.

W celu określenia zmian w zakresie składu strukturalnego węglowodorów aromatycznych przeprowadzono analizę widm UV oleju eksploatowanego w cyklach 360 ks /100 godz/, 468 ks /130 godz/ oraz 1800 ks /500 godz/.

Z danych liczbowych zawartych w tabeli 14 wynika, że zawartość węglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych w oleju eksploatowanym w cyklu 360 ks /100 godz/ oscyluje wokół wartości charakteryzującej olej odniesienia /około 1,9 %/. Zawartość węglowodorów aromatycznych dwupierścieniowych wzrasta w czasie 216 ks /60 godz/ eksploatacji oleju w tym cyklu z około 5,4 % dla oleju odniesienia do około 6,1 % dla oleju po 216 ks /60 godz/ eksploatacji, a następnie obniża się przyjmując dla oleju po 360 ks /100 godz/ wartość 5,4 %. W oleju eksploatowanym do 216 ks /60 godz/ w cyklu 360 ks /100 godz/ zaobserwowano wzrost zawartości węglowodorów aromatycznych trójpierścieniowych z około 2,9 % dla oleju odniesienia do około 3,6 % dla oleju po 216 ks /60 godz/ eksploatacji, a następnie obniżenie analizowanej wielkości w oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji w tym cyklu do około 3,2 %. W oleju eksploatowanym przez 468 ks /130 godz/ zaobserwowano zwiększony udział analizowanej wielkości wynoszący około 3,6 %.

Zawartość węgla aromatycznych w strukturach naftenowych wzrasta w czasie eksploatacji oleju w cyklu 360 ks /100 godz/ z około 1,31 % dla oleju odniesienia do około 1,44 % dla oleju eksploatowanego przez 360 ks /100 godz/. Przedłużenie okresu eksploatacji oleju do 468 ks /130 godz/ sprzyja wzrostowi analizowanej wielkości, której wartość wynosi około 1,55 % dla

oleju eksploatowanego przez 468 ks /130 godz/.

W zakresie oznaczenia udziału węgla aromatycznych występujących w strukturach fenantrenowych daje się zauważyć, iż wzrost analizowanej wielkości w pierwszych 108 ks /30 godz/ eksploatacji oleju z około 0,4 % dla oleju odniesienia do około 0,6 % dla oleju po 108 ks /30 godz/ eksploatacji, a następnie obniżenie się do około 0,1 % dla oleju po 216 ks /60 godz/ eksploatacji. Dla olejów eksploatowanych przez 360 ks /100 godz/ oraz 468 ks /130 godz/ otrzymano wartości ujemne i zawartości węgla aromatycznych w strukturach fenantrenowych.

Zawartość węgla aromatycznych występujących w strukturach antracenowych wzrasta w trakcie eksploatacji oleju z około 0,36 % dla oleju odniesienia do około 1,2 % dla olejów eksploatowanych przez 360 ks /100 godz/ i 468 ks /130 godz/.

Zmiany składu strukturalno-grupowego węglowodorów aromatycznych w oleju eksploatowanym w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ przedstawiono w tabeli 15. Jak widać z danych zawartych w tabeli 15, w czasie eksploatacji oleju wzrasta w nim zawartość węglowodorów aromatycznych jedno- oraz dwupierścieniowych odpowiednio z około 0,25 % oraz 6,27 % dla oleju odniesienia do około 0,65 % i 7,11 % dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji. Dają się zauważyć nieregularne zmiany zawartości węglowodorów aromatycznych trójpierścieniowych, których zawartość mieści się w granicach od około 2,9 % do około 3,6 % w oleju eksploatowanym w cyklu 1800 ks /500 godz/.

W czasie pracy oleju w cyklu 1800 ks /500 godz/ daje się zauważyć wzrost zawartości węgla aromatycznych występujących w strukturach naftalenowych z około 1,4 % dla oleju odniesie-

nia do około 1,7 % dla oleju po 1800 ks /500 godz/ eksploatacji. W eksploatowanym oleju wzrasta zawartość węgli aromatycznych występujących w strukturach antracenowych z około 0,16 % dla oleju odniesienia do około 0,85 % dla oleju po 1800 ks /500 godz/ eksploatacji, przy równoczesnym obniżeniu się udziału węgli aromatycznych występujących w strukturach fenantrenowych z około 0,7 % dla oleju odniesienia do około 0,3 % dla oleju po 1080 ks /300 godz/ eksploatacji. Dla oleju po 1440 ks /400 godz/ oraz 1800 ks /500 godz/ eksploatacji otrzymano w zakresie analizowanej wielkości wartości ujemne.

Reasumując można stwierdzić, że eksploatacja oleju w cyklu 1800 ks /500 godz/ sprzyja tworzeniu struktur aromatycznych jedno- oraz trójpierścieniowych.

5.5. Badania derywatograficzne.

W celu uzyskania danych o reakcjach zachodzących w oleju w czasie jego eksploatacji, poddano go analizie derywatograficznej ogrzewając olej w atmosferze argonu, powietrza i tlenu. Badaniom poddano oleje pobrane po 0,54 ks /0,15 godz/; 1080 ks /300 godz/; 1800 ks /500 godz/ eksploatacji w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/.

Ogrzewając oleje w atmosferze argonu uzyskuje się informacje o zachodzących reakcjach rozkładu termicznego.

W przypadku analizy derywatograficznej oleju odniesienia tj. oleju eksploatowanego przez 0,54 ks /0,15 godz/ przeprowadzonej w atmosferze argonu, zaznacza się nieduży efekt endotermiczny w temperaturze 603 - 663 K /330 - 390 °C/ oraz znaczny efekt endotermiczny w temperaturze 663 - 783 K /390 - 510 °C/. Przedstawia to krzywa DTA na wykresie 34.

Efekty te są związane z ubytkiem masy próbki zachodzącym w temperaturze 513 - 793 K /240 - 520 °C/ co przedstawia krzywa TG na wykresie. Analizując przedstawiony na wykresie derywogram oleju eksploatowanego przez 1080 ks /300 godz/ w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy, można zaobserwować zmniejszenie się efektu, który dla oleju odniesienia następował w temperaturze 603 - 663 K /330 - 390 °C/, zaś dla oleju eksploatowanego przez 1080 ks /300 godz/ przypadał na temperaturę 643 - 683 K /370 - 410 °C/. Można ponadto zaobserwować drugi efekt endotermiczny, jednak mniejszy niż to ma miejsce w przypadku oleju odniesienia. Ten drugi efekt endotermiczny występuje w temperaturze 683 - 763 K /410 - 490 °C/ - krzywa DTA na wykresie 35. Ubytek masy przedstawiony przy pomocy krzywej TG przebiega

w temperaturze 493 - 773 K /220 - 500 °C/.

Analizując derywatogram oleju eksploatowanego przez 1080 ks /300 godz/ w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy, można zauważyć występowanie tylko jednego efektu endotermicznego w temperaturze 673 - 773 K /400 - 500 °C/ - krzywa DTA na wykresie 36. Ubytek masy próbki przedstawiony za pomocą krzywej TG na wykresie 36 zachodzi w temperaturze 493 - 793 K /220 - 520 °C/.

Na podstawie przebiegu krzywych DTA na wykresach 34, 35, 36 można stwierdzić, że w czasie eksploatacji oleju w cyklu 1800 ks /500 godz/ zachodzące w składzie strukturalno-grupowym zmiany przyczyniają się do wzrostu stabilności termicznej, na co wskazuje zanik efektu endotermicznego w temperaturze 603 - 663 K /330 - 390 °C/. Rejestrowane efekty endotermiczne są wynikiem rozkładu struktur zawartych w oleju. Można zauważyć, analizując krzywe DTA badanych olejów, że efekt endotermiczny spowodowany rozkładem związków obecnych w oleju, pojawia się w temperaturze 673 - 773 K /400 - 500 °C/.

W celu określenia temperatur reakcji utleniania, zarejestrowano efekty cieplne występujące przy utlenianiu oleju powietrzem. Derywatogram oleju eksploatowanego przez 0,54 ks /0,15 godz/ przedstawiono na wykresie 37. Analizując krzywą DTA na wykresie 37 można zaobserwować występowanie efektów egzotermicznych w temperaturach: 573 - 673 K /300 - 400 °C/; 673 - 743 K /400 - 470 °C/; 743 - 823 K /470 - 550 °C/ oraz 823 - 973 K /550 - 700 °C/. Efekty egzotermiczne połączone są z ubytkiem masy, który zachodzi w temperaturze 523 - 873 K /250 - 600 °C/, co przedstawia krzywa TG na wykresie 37.

Wykres 38 przedstawia derywatogram oleju eksploatowanego przez 1080 ks /300 godz/ w 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy. Na podstawie analizy krzywej DTA na wykresie 38 daje się zauważyć występowanie pików egzotermicznych w temperaturach: 523 - 693 K /250 - 420 °C/; 693 - 783 K /420 - 510 °C/ oraz 783 - 933 K /510 - 660 °C/. Krzywa TG na wykresie 38 wykazuje załamanie w temperaturze 733 K /460 °C/, które może wynikać z utleniania powstałego koksu. Towarzyszą temu dwa piki egzotermiczne w temperaturach 693 - 783 K /420 - 510 °C/ oraz 783 - 933 K /510 - 660 °C/. Efektowi egzotermicznemu reakcji utleniania oleju przypadającemu w zakresie 523 - 693 K /250 - 420 °C/ towarzyszy 62 % ubytek masy. Derywatogram oleju eksploatowanego przez 1800 ks /500 godz/ przedstawia wykres 39. Jak widać z przebiegu krzywej DTA na wykresie 39 można wyróżnić występowanie trzech pików egzotermicznych w temperaturze: 553 - 713 K /280 - 440 °C/; 713 - 793 K /440 - 520 °C/; 793 - 853 K /520 - 580 °C/. Największy ubytek masy /70 %/ jest związany z efektem egzotermicznym w temperaturze 553 - 713 K /280 - 440 °C/, co przedstawia krzywa TG na wykresie 39.

Na podstawie krzywych DTA oraz TG przedstawionych na wykresach 37, 38 i 39 można stwierdzić, że eksploatacja oleju w cyklu 1800 ks /500 godz/ nieznacznie wpływa na jego utlenianie, o którym świadczy wyraźnie zaznaczony efekt egzotermiczny w temperaturze 693 - 723 K /420 - 450 °C/.

W celu określenia temperatur przebiegu reakcji utleniania wykonano badania derywatograficzne olejów w atmosferze tlenu. Derywatogram oleju eksploatowanego w cyklu 1800 ks /500 godz/ przez 0,54 ks /0,15 godz/ olej odniesienia został przedstawiony

na wykresie 39a. Charakterystyczne jest występowanie dużego efektu egzotermicznego w temperaturze 553 - 753 K /280-480 °C/ oraz nieznacznego pikę egzotermicznego w temperaturze 753 - 853 K /480 - 580 °C/ co przedstawia krzywa DTA na wykresie 39a. Efektowi w temperaturze 553 - 753 K /280 - 480 °C/ towarzyszy ubytek masy 98 %, co przedstawia krzywa TG na wykresie 39a. Derywatogram oleju eksploatowanego przez 1080 ks /300 godz/ przedstawia wykres 40. Krzywa DTA na wykresie posiada pik egzotermiczny w temperaturze 553 - 733 K /280 - 460 °C/, któremu odpowiada ubytek masy 95 % - przedstawia to krzywa TG na wykresie 40. Można również zauważyć większy efekt egzotermiczny w temperaturze 733 - 873 K /460 - 600 °C/ w porównaniu do efektu występującego w oleju odniesienia w tej temperaturze.

Derywatogram oleju eksploatowanego przez 1800 ks /500 godz/ w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy przedstawia wykres 41. Można zauważyć występowanie wyraźnie zaznaczonego efektu egzotermicznego - krzywa DTA - w temperaturze 553 - 713 K /280 - 440 °C/, oraz małego efektu egzotermicznego w temperaturze 713 - 763 K /440 - 490 °C/. Efektowi cieplnemu reakcji utleniania towarzyszy 98 % ubytek masy.

Utlenianie oleju zachodzi w temperaturze 553 - 753 K /280 - 480 °C/, przy czym eksploatacja oleju sprzyja powstawaniu w oleju związków mniej odpornych na utlenienie.

5.6. Określenie intensywności zużycia elementów konstrukcyjnych silnika na podstawie analizy zanieczyszczeń metalicznych w oleju.

W wyniku zużywania się materiału konstrukcyjnego silnika, do oleju w czasie jego eksploatacji przedostają się zanieczyszczenia metaliczne. Oznaczając w oleju zmianę koncentracji pierwiastków wchodzących w skład tworzywa konstrukcyjnego silnika można śledzić przebieg procesu zużycia poszczególnych elementów silnika w czasie jego eksploatacji.

Zużycie tłoka obserwowano na podstawie zmian stężenia glinu w oleju, gdyż tłok wykonany jest ze stopu, którego głównym składnikiem jest glin.

Zawartość chromu w oleju świadczy o zużywaniu się tulei cylindrycznych. Ponadto zawartość chromu w oleju może być miernikiem zużycia łożysk, gdyż chrom wchodzi również w skład materiału tworzącego panewki łożysk.

Wzrost zawartości żelaza w oleju dostarcza informacji o zużyciu uszczelniających pierścieni tłokowych oraz wału korbowego. Dodatkowe informacje o procesie zużycia pierścieni tłokowych można uzyskać przez pomiar w oleju zawartości Ni, Cu i Si, gdyż udział tych pierwiastków w budowie pierścieni tłoka wynosi odpowiednio 0,99 %, 0,85 % oraz 10,54 %.

Wzrost stężenia miedzi w oleju sygnalizuje ponadto zużywanie się tulei korbowodowej. Oznaczenie krzemu dostarcza informacji nie tylko o zużyciu pierścieni tłokowych, ale również o skuteczności działania filtra powietrza silnika pracującego w warunkach znacznego zapylenia atmosfery.

W oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks /100 godz/ pracy daje się zauważyć wzrost zawartości analizowanych pierwiastków w miarę czasu eksploatacji oleju. Zmiany zawartości Fe, Cr, Al, Si, Cu, Ni w oleju w czasie jego eksploatacji w poszczególnych cyklach przedstawiono graficznie na wykresach 42 - 53.

Jak widać z wykresu 42 zawartość żelaza w oleju eksploatowanym w pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy /krzywa 1 na wykresie 42 wzrasta liniowo do 216 ks /60 godz/ eksploatacji z około 0,01 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,05 mg/g dla oleju po 216 ks /60 godz/ eksploatacji w tym cyklu, a następnie ulega obniżeniu do około 0,03 mg/g. Zmiany zawartości żelaza w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy przedstawia krzywa 2 na wykresie 42.

Można zauważyć liniowy wzrost analizowanego pierwiastka w czasie 360 ks /100 godz/ eksploatacji z około 0,01 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,04 mg/g dla oleju po 360 ks /100 godz/ pracy. W czasie trwania piątego cyklu 360 ks /100 godz/ pracy zaobserwowano nieregularne zmiany zawartości żelaza, co przedstawia krzywa 3 na wykresie.

Jak widać z przebiegu krzywej w pierwszych 108 ks /30 godz/ eksploatacji nastąpił wzrost żelaza w oleju z około 0,02 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,04 mg/g dla oleju po 108 ks /30 godz/ eksploatacji, a następnie po 216 ks /60 godz/ pracy zaobserwowano obniżenie się zawartości żelaza do około 0,02 mg/g. Dalsza eksploatacja oleju do 360 ks /100 godz/ spowodowała wzrost stężenia żelaza do około 0,05 mg/g. Szczegółowe wyniki analiz żelaza zostały zebrane w tabeli 16.

Jak widać z danych zawartych w tabeli 16 przedłużenie okresu eksploatacji z 300 ks do 468 ks /100 do 130 godz/ nie wpłynęło na zwiększenie się zawartości żelaza w oleju.

Zawartość żelaza w oleju eksploatowanym w cyklach 468 ks /130 godz/ utrzymuje się w granicach od 0,029 mg/g do 0,037 mg/g.

W czasie eksploatacji oleju w cyklu 900 ks /250 godz/ zaobserwowano liniowy wzrost zawartości żelaza w oleju z około 0,01 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,06 mg/g dla oleju po 900 ks /250 godz/ pracy, co przedstawia krzywa 1 na wykresie 43. Olej eksploatowany w cyklach 1800 ks /500 godz/ pracy charakteryzuje się nieregularnymi zmianami koncentracji żelaza w granicach od 0,01 do 0,07 mg/g. Przyczyną takich nieregularnych zmian jest cykliczna wymiana elementów filtrujących. Szczegółowo wyniki analiz żelaza w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zostały przedstawione w tabeli 17.

Zmiany stężenia glinu w czasie eksploatacji oleju w cyklach 360 ks /100 godz/ przedstawione zostały na wykresie 44. Jak widać z przebiegu krzywej 1 na wykresie 44 obrazującej zmiany stężenia glinu w czasie eksploatacji oleju w pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy następuje liniowy wzrost zawartości glinu w oleju do 216 ks /60 godz/ eksploatacji, to jest z około 0,001 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,01 mg/g dla oleju po 216 ks /60 godz/ eksploatacji. Dalsza eksploatacja oleju do 360 ks /100 godz/ spowodowała obniżenie zawartości glinu do około 0,007 mg/g. W trzecim cyklu 360 ks /100 godz/ pracy oleju obserwuje się gwałtowny wzrost stężenia glinu

w pierwszych 108 ks /30 godz/ eksploatacji z około 0,001 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,01 dla oleju po 108 ks /30 godz/ eksploatacji. W czasie dalszej eksploatacji oleju, w tym cyklu, zawartość glinu utrzymuje się w granicach 0,005 - 0,009 mg/g co przedstawia krzywa 2 na wykresie 44. Krzywa 3 przedstawia zmiany stężenia analizowanego pierwiastka w czasie eksploatacji oleju w piątym cyklu 360 ks /100 godz/ pracy. Jak widać z przebiegu tej krzywej w pierwszych 108 ks /30 godz/ eksploatacji oleju w tym cyklu nastąpił wzrost stężenia glinu do około 0,024 mg/g w porównaniu z olejem odniesienia, gdzie koncentracja glinu utrzymywała się przy około 0,005 mg/g. W czasie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu stężenie glinu obniżyło się po 216 ks /60 godz/ pracy do około 0,007 mg/g a następnie wzrosło do około 0,017 dla oleju po 360 ks /100 godz/ pracy w tym cyklu. Szczegółowo wyniki oznaczeń glinu w olejach eksploatowanych w cyklach 360 i 468 ks /100 i 130 godz/ przedstawiono w tabeli 16. Jak widać z przedstawionych w tabeli wartości oznaczeń glinu w olejach eksploatowanych w cyklach 468 ks /130 godz/ stężenie glinu nie przekraczało 0,01 mg/g.

Wyniki analiz zawartości glinu w oleju eksploatowanym w cyklach 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono graficznie na wykresie 45. Jak widać z wykresu 45 w czasie eksploatacji oleju w cyklu 900 ks /250 godz/ /krzywa 1/ zawartość glinu wzrasta z około 0,003 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,014 mg/g dla oleju po 900 ks /250 godz/ pracy.

W czasie eksploatacji oleju w cyklach 1800 ks /500 godz/ obserwuje się wzrost stężenia glinu, co przedstawiają krzywe 2, 3 i 4 na wykresie 45. Najintensywniejszy wzrost analizowanej

wielkości przypada na trzeci 1800 ks /500 godz/ cykl pracy, który charakteryzuje krzywa 4 na wykresie 45. Jak widać z przebiegu tej krzywej w pierwszych 360 ks /100 godz/ pracy zawartość glinu wzrasta z około 0,004 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,020 mg/g dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji. W czasie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu stężenie glinu nieznacznie maleje do około 0,015 mg/g dla oleju po 1080 ks /300 godz/ eksploatacji, a następnie wzrasta do około 0,036 mg/g dla oleju po 1800 ks /500 godz/ eksploatacji. Zawartość glinu w pierwszych dwu cyklach 1800 ks /500 godz/ pracy oleju wzrasta w czasie eksploatacji utrzymując się w granicach od około 0,004 mg/g do około 0,022 mg/g, co przedstawiają na wykresie krzywe 2 i 3.

Zmiany zawartości chromu w olejach eksploatowanych w 360 ks /100 godz/ cyklach pracy przedstawiono graficznie na wykresie 46. Jak widać z przebiegu krzywej 1 na wykresie 46 w czasie eksploatacji oleju w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/, zawartość chromu wzrasta liniowo w czasie pierwszych 216 ks /60 godz/ pracy z 0,0005 mg/g dla oleju odniesienia do 0,008 mg/g dla oleju po 216 ks /60 godz/ pracy. Dalsza eksploatacja oleju w tym cyklu wywołuje obniżenie stężenia chromu do 0,004 mg/g /dla oleju po 360 ks /100 godz/ pracy w tym cyklu/. Krzywa 2 na wykresie 46 charakteryzuje zmiany analizowanej wielkości w czasie trwania trzeciego 360 ks /100 godz/ cyklu pracy oleju.

Zawartość chromu wzrasta w tym cyklu z 0,0009 mg/g dla oleju odniesienia do 0,0079 mg/g dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji. Najintensywniejszy wzrost chromu w tym cyklu można

zaobserwować do 108 ks /30 godz/ eksploatacji oleju, gdzie stężenie chromu wynosi 0,0064 mg/g. Zmiany stężenia chromu w oleju eksploatowanym w czasie piątego 360 ks /100 godz/ cyklu pracy przedstawia na wykresie krzywa 3. Jak widać z jej przebiegu w czasie pierwszych 108 ks /30 godz/ pracy stężenie chromu w oleju wzrasta z 0,003 mg/g dla oleju odniesienia do 0,006 mg/g dla oleju po 108 ks /30 godz/ eksploatacji w tym cyklu.

W czasie dalszej eksploatacji oleju następuje obniżenie stężenia chromu do 0,0039 mg/g, dla oleju po 216 ks /60 godz/ eksploatacji, a następnie następuje ponowny jego wzrost do 0,0115 mg/g dla oleju po 360 ks /100 godz/ pracy.

Szczegółowo wyniki oznaczeń chromu w olejach eksploatowanych w cyklach 360 i 468 ks /100 i 130 godz/ przedstawiono w tabeli 16. Dane zawarte w tabeli dla olejów po 468 ks /130 godz/ eksploatacji pozwalają stwierdzić, że zawartość chromu w tych olejach nie przekracza 0,008 mg/g.

Zmiany stężenia chromu w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawione zostały graficznie na wykresie 47. Krzywa 1 przedstawia zmiany stężenia chromu w czasie eksploatacji oleju w cyklu 900 ks /250 godz/. Jak widać z wykresu, zawartość chromu w oleju w czasie jego eksploatacji w tym cyklu wzrasta z około 0,001 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,013 mg/g dla oleju po 900 ks /250 godz/ pracy. W czasie trwania pierwszego cyklu 1800 ks /500 godz/ pracy oleju, obserwuje się wzrost stężenia chromu w oleju do 1080 ks /300 godz/ jego eksploatacji z około 0,003 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,020 mg/g dla oleju po 1080 ks

/300 godz/ eksploatacji. W czasie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu pracy zawartość chromu uległa obniżeniu osiągając dla oleju po 1800 ks /500 godz/ pracy wartość około 0,004 mg/g. Zmiany te przedstawia na wykresie 47 krzywa 2. W drugim cyklu 1800 ks /500 godz/ zawartość chromu w pierwszych 720 ks /200 godz/ eksploatacji zmienia się nieznacznie oscylując wokół 0,001 mg/g, co przedstawia na wykresie krzywa 3.

W czasie dalszej eksploatacji nastąpił wzrost w oleju zawartości chromu do około 0,007 mg/g po 1080 ks /300 godz/ eksploatacji, a następnie obserwowany jest nieznaczny spadek jego stężenia do około 0,004 mg/g dla oleju po 1800 ks /500 godz/ eksploatacji. W trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy oleju obserwuje się wzrost zawartości chromu w czasie pierwszych 360 ks /100 godz/ eksploatacji z około 0,001 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,006 mg/g dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji, co obrazuje krzywa 4 na wykresie 47. W czasie dalszej eksploatacji oleju do 1440 ks /400 godz/ zawartość chromu utrzymuje się w granicach od około 0,005 mg/g do około 0,007 mg/g, natomiast zaobserwowano wzrost stężenia chromu w oleju po 1800 ks /500 godz/ eksploatacji w tym cyklu pracy do około 0,019 mg/g. Szczegółowo wyniki oznaczeń chromu w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ zebrane zostały w tabeli 17.

Zmiany zawartości miedzi w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks /100 godz/ pracy przedstawiono graficznie na wykresie 48. Jak widać z przebiegu krzywej 1 przedstawiającej zmiany stężenia miedzi w oleju eksploatowanym w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/ stężenie miedzi wzrasta liniowo z 0,0031

mg/g dla oleju odniesienia do 0,0216 mg/g dla oleju po 216 ks /60 godz/ pracy, a następnie nieznacznie się obniża do 0,0183 mg/g dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji w tym cyklu. W trzecim cyklu 360 ks /100 godz/ pracy oleju obserwuje się wzrost zawartości miedzi z około 0,003 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,02 mg/g dla oleju po 108 ks /30 godz/ eksploatacji, co przedstawia krzywa 2 na wykresie 48. W czasie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu, zawartość miedzi uległa obniżeniu utrzymując się w granicach około 0,01 mg/g.

W oleju eksploatowanym w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy obserwuje się wzrost zawartości miedzi w pierwszych 108 ks /30 godz/ eksploatacji z około 0,004 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,01 mg/g dla oleju po 108 ks /30 godz/ pracy, co przedstawia na wykresie krzywa 3. Zawartość miedzi w czasie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu do 216 ks /60 godz/ nie przekracza 0,011 mg/g, a dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji zawartość miedzi zwiększyła się do około 0,025 mg/g.

Szczegółowo wyniki oznaczeń miedzi w oleju eksploatowanym w cyklach 360 i 468 ks /100 i 130 godz/ zebrano w tabeli 16.

Jak wynika z danych odnośnie zawartości miedzi w oleju eksploatowanym przez 468 ks /130 godz/ w pierwszym 468 ks /130 godz/ cyklu stężenie miedzi w oleju nie przekracza wartości uzyskanych z oznaczenia tego pierwiastka w cyklach 360 ks /100 godz/ i wynosi 0,015 mg/g. W oleju eksploatowanym przez 468 ks /130 godz/ w drugim cyklu 468 ks /130 godz/ zawartość miedzi wzrosła i wynosiła 0,0325 mg/g.

Zmiany stężenia miedzi w oleju eksploatowanym w cyklach 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiają krzywe 1, 2, 3, 4

na wykresie 49. Najintensywniejszy wzrost analizowanego pierwiastka daje się zaobserwować w oleju eksploatowanym 900 ks /250 godz/ cyklu pracy /krzywa 1 na wykresie 49/, gdzie zawartość miedzi wzrasta liniowo z około 0,001 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,032 mg/g dla oleju po 900 ks /250 godz/ eksploatacji. Krzywe 2, 3 i 4 na wykresie 49 przedstawiają zmiany stężenia miedzi w olejach eksploatowanych w cyklach 1800 ks /500 godz/. Daje się zaobserwować wzrost stężenia miedzi w oleju w czasie jego eksploatacji w tych cyklach. Zawartość miedzi wzrasta od około 0,002 - 0,006 mg/g dla olejów odniesienia do około 0,016 - 0,034 mg/g dla olejów po 1800 ks /500 godz/ pracy.

Szczegółowo wyniki oznaczeń miedzi w olejach eksploatowanych w cyklach 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono w tabeli 17.

Zmiany zawartości krzemu w olejach eksploatowanych w cyklach 360 ks /100 godz/ zostały przedstawione na wykresie 50. Jak widać z przebiegu krzywej 1 na wykresie w czasie pracy oleju do 108 ks /30 godz/ w pierwszym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy, zawartość krzemu utrzymuje się przy 0,0009 mg/g. W czasie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu zawartość krzemu wzrasta do 0,0029 mg/g dla oleju po 216 ks /60 godz/ eksploatacji i utrzymuje się na tym poziomie aż do 360 ks /100 godz/ eksploatacji oleju w tym cyklu pracy.

W oleju eksploatowanym w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy nie stwierdzono regularnych zmian stężenia krzemu, co przedstawia krzywa 2 na wykresie 50. Zawartość krzemu w oleju eksploatowanym w tym cyklu mieści się w granicach 0,0009 do

0,0049 mg/g. Zawartość krzemu w oleju eksploatowanym w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy wzrasta w czasie pierwszych 108 ks /30 godz/ eksploatacji z wartości 0,0021 mg/g dla oleju odniesienia do 0,0088 mg/g dla oleju po 108 ks /30 godz/ pracy. W czasie następnych 108 ks /30 godz/ eksploatacji stężenie krzemu w oleju obniża się do około 0,003 mg/g dla oleju po 216 ks /60 godz/ eksploatacji, po czym wzrasta osiągając dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji wartość ok. 0,007 mg/g.

Szczegółowo wyniki oznaczeń krzemu w oleju eksploatowanym w cyklach 360 i 468 ks /100 i 130 godz/ przedstawia tabela 16. Jak widać z danych zawartych w tabeli 16 zawartość krzemu dla olejów po 468 ks /130 godz/ eksploatacji wynosi około 0,004 mg/g.

Zmiany zawartości krzemu w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono graficznie na wykresie 51. Jak widać z przebiegu krzywej 1 na wykresie zawartość krzemu w oleju eksploatowanym w cyklu 900 ks /250 godz/ wzrasta z wartości około 0,017 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,034 mg/g dla oleju po 900 ks /250 godz/ pracy w tym cyklu. Stężenie krzemu w oleju eksploatowanym w czasie 1080 ks /300 godz/ w pierwszym 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy ulega obniżeniu z około 0,041 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,004 mg/g dla oleju po 1080 ks /300 godz/ pracy. W czasie dalszej eksploatacji oleju w tym cyklu zawartość krzemu nie przekracza 0,004 mg/g, co przedstawia na wykresie 51 krzywa 2. Zawartość krzemu w oleju eksploatowanym w drugim i trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ pracy utrzymuje się na jednakowym poziomie nie przekraczając wartości 0,004 mg/g, co przedstawiają

krzywe 3 i 4 na wykresie 51. Szczegółowo wyniki analizy krzemu w oleju eksploatowanym w cyklu 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono w tabeli 17.

Zmiany zawartości niklu w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks /100 godz/ zostały przedstawione graficznie na wykresie 52. Jak widać z przebiegu krzywych 1 i 2 na wykresie w oleju eksploatowanym w pierwszym i trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy obserwuje się zawartość niklu nie przekraczającą 0,001 mg/g. W oleju eksploatowanym w piątym 360 ks /100 godz/ cyklu pracy daje się zauważyć wzrost zawartości niklu z 0,0005 mg/g dla oleju odniesienia do 0,0012 mg/g dla oleju po 360 ks /100 godz/ eksploatacji w tym cyklu. Szczegółowo wyniki analiz niklu w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks i 468 ks /100 i 130 godz/ przedstawiono w tabeli 16. Z danych zawartych w tabeli 16 odnośnie zawartości niklu w olejach eksploatowanych w cyklach 468 ks /130 godz/ wynika, że przedłużona do 468 ks /130 godz/ eksploatacja oleju nie spowodowała wzrostu stężenia niklu w oleju, którego zawartość nie przekraczała 0,0008 mg/g.

Zmiany stężenia niklu w oleju eksploatowanym w cyklach 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono graficznie na wykresie 53. Najintensywniejszy przyrost zawartości niklu obserwuje się w oleju eksploatowanym w 900 ks /250 godz/ cyklu pracy, co przedstawia krzywa 1 na wykresie 53. Zawartość niklu w oleju eksploatowanym w tym cyklu wzrasta z około 0,0004 mg/g dla oleju odniesienia do około 0,001 dla oleju po 900 ks /250 godz/ pracy. Zawartość niklu w olejach eksploatowanych w 1800 ks /500 godz/ cyklach pracy zmienia się nieregularnie mieszcząc się w granicach 0,0004 mg/g - 0,001 mg/g, co przedstawiają krzywe 2,

3 i 4 na wykresie 53. Szczegółowe dane analizy niklu w olejach eksploatowanych w cyklach 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/ zostały przedstawione w tabeli 17.

Oprócz zawartości zanieczyszczeń pochodzących ze zużycia materiału konstrukcyjnego silnika określono zmiany stężenia dodatku obecnego w badanym oleju. Wyniki oznaczeń cynku w oleju eksploatowanym w cyklach 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono graficznie na wykresie 54. W oleju eksploatowanym w cyklu 900 ks /250 godz/ zawartość cynku zmienia się nieznacznie oscylując wokół wartości 0,8 mg/g, co przedstawia na wykresie krzywa 1. Stężenie cynku w olejach eksploatowanych w cyklach 1800 ks /500 godz/ zmienia się nieregularnie, co przedstawiają na wykresie 54 krzywa 2, 3, 4 i zawarte jest w granicach około 0,5 - 0,8 mg/g. Wyjątek stanowi olej odniesienia w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/, gdzie zawartość cynku jest większa i wynosi około 1,3 mg/g, co przedstawia krzywa 2 na wykresie 54. Szczegółowo wyniki oznaczeń cynku zebrano w tabeli 17.

Zaobserwowane zmiany zawartości analizowanych pierwiastków mogą być spowodowane odświeżaniem oleju w czasie eksploatacji przez uzupełnienie jego ubytków w układzie smarowania porcjami świeżego oleju, jak również ciągłym oczyszczaniem środka smarowego przez element filtrujący. Na podstawie otrzymanych wyników analiz można zauważyć, że z chwilą pojawienia się w oleju większej zawartości krzemu wzrasta również zawartość innych pierwiastków. Tak więc krzem jest w oleju bardzo niepożądany, gdyż przyczynia się do wzrostu zużycia elementów konstrukcyjnych silnika. Można również zauważyć, że na początkowy okres

eksploatacji oleju w danym cyklu pracy przypada największy przyrost stężenia analizowanych pierwiastków. Można to tłumaczyć stabilizowaniem się własności smarnych.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że w czasie pracy silnika intensywność zużycia jego elementów konstrukcyjnych jest następująca: uszczelniające pierścienie tłokowe, tuleja korbowodowa, tłok, tuleja cylindrowa. Należy również podkreślić, że przedłużona eksploatacja oleju z 360 ks /100 godz/ do 1800 ks /500 godz/ nie wpłynęła na zwiększenie zużycia zespołów specjalistycznych silnika, co zostało potwierdzone w badaniach mikrometrycznych tych elementów /67, 68/.

6. Omówienie wyników badań wkładów filtracyjnych.

Wykonując badania oleju przeprowadzano również analizy współpracujących z nim elementów filtracyjnych. Analizy wkładów filtracyjnych stanowią uzupełnienie badań mających na celu uchwycenie całokształtu zmian zachodzących w oleju w czasie eksploatacji.

Na podstawie wyników analiz zawartości stałych ciał obcych na wkładach filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 360 ks i 468 ks /100 i 130.godz/, które przedstawiono w tabeli 18 stwierdzono, że najniższą zawartość stałych ciał obcych posiada wkład filtracyjny eksploatowany w trzecim 360 ks /100 godz/ cyklu pracy /2,64 %/. Pozostałe wkłady filtracyjne charakteryzuje jednakowy stopień zanieczyszczenia nie przekraczający 0,1 %.

Zawartość części mineralnych wkładów filtracyjnych pochodzących z 360 ks i 468 ks /100 i 130 godz/ cykli pracy przedstawiono w tabeli 18. Jak widać z danych liczbowych zawartych w tabeli analizowana wielkość dla wkładów filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 360 ks /100 godz/ nie przekracza 2,5 %. Obserwuje się wzrost zawartości części mineralnych powyżej 3,6 % dla elementów filtrujących eksploatowanych przez 468 ks /130 godz/.

Zawartość żywic na wkładach filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 360 ks i 468 ks /100 i 130 godz/ przedstawiono w tabeli 18. Wkłady filtracyjne eksploatowane w cyklach 360 ks /100 godz/ pracy charakteryzują się zawartością żywic utrzymującą się w granicach od 4 do 10 %. Mniejszą zawartość żywic nie przekraczającą 3 % daje się zaobserwować dla wkładów

filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 468 ks /130 godz/.

Zawartość stałych ciał obcych na wkładach filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 900 ks /250 godz/ i 1800 ks /500 godz/ przedstawiono graficznie na wykresie 55. Jak widać z wykresu zawartość stałych ciał obcych na wkładach filtracyjnych eksploatowanych w cyklu 900 ks /250 godz/ oraz w pierwszym i drugim cyklu 1800 ks /500 godz/ pracy oleju zmienia się w sposób nieregularny nie przekraczając 0,5 %.

Wkłady filtracyjne pobrane w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu eksploatacji charakteryzują się podobną zawartością stałych ciał obcych niższą od 0,1 %.

Zawartość części mineralnych na wkładach filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono na wykresie 56. Jak widać z wykresu analizowana wielkość zmienia się w granicach 0,6 - 4 %. Nieregularne zmiany zawartości części mineralnych mogą być spowodowane nierównomiernym zatrzymywaniem tych części na powierzchni elementu filtrującego.

Udział żywic zatrzymywanych na wkładach filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ przedstawiono na wykresie 57. Można zaobserwować, że najwyższą zawartością żywic wynoszącą około 7 % charakteryzuje się wkład filtracyjny eksploatowany od 360 ks do 720 ks /100 do 200 godz/ w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy oleju. Daje się zauważyć, że wkłady filtracyjne eksploatowane w pierwszych 360 ks /100 godz/ cyklach 1800 ks /500 godz/ pracy oleju posiadają zawartość żywic niższą od 3 %, natomiast w pozostałych wkładach filtracyjnych zawartość żywic nie przekracza 4 %. Szczegółowo wyniki

analiz wkładów filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/ pracy oleju zebrano w tabeli 19.

Eksploatacja wkładów filtracyjnych w cyklu dłuższym niż 360 ks /100 godz/ powoduje wzrost zawartości części mineralnych. W celu uniknięcia "zabicia" elementu filtrującego oraz niedopuszczenia do zmian na skutek eksploatacji tworzywa, z którego jest on zbudowany, należy przyjąć 360 ks /100 godz/ pracę wkładów filtracyjnych w przedłużonym do 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy oleju.

Wyniki uzyskane z przeprowadzonych analiz wskazują, że 360 ks /100 godz/ okres eksploatacji wkładu filtracyjnego zabezpiecza odpowiednią filtrację w poszczególnych 1800 ks /500 godz/ cyklach pracy oleju.

7. Dyskusja wyników.

W czasie eksploatacji olej zmienia stopniowo swoje właściwości, przy czym wyraźniejsze zmiany można zaobserwować w początkowym okresie jego eksploatacji. W tym okresie zaobserwowano w oleju obniżenie jego charakterystyki lepkościowo - temperaturowej oraz temperatury zapłonu, czego przyczyną mogła być obecność w oleju niespalonego paliwa.

Obniżenie lepkości oleju w jego początkowym okresie eksploatacji spowodowane było zmianami w składzie strukturalno-grupowym, związanymi ze zwiększeniem się w oleju węglowodorów parafinowych. Na podstawie przebiegu krzywych 1, 2, 3 i 4 na wykresach 5, 6, 7, 9, 13 daje się zaobserwować korelacje pomiędzy zmianami zawartości popiołu siarczanowego i zawartością koksu w oleju oraz zmianami lepkości w 373 K /100 °C/, lepkości w 323 K /50 °C/ oraz wskaźnika lepkości.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w czasie eksploatacji oleju w cyklach 1800 ks /500 godz/ następowało polepszenie własności smarnych oleju, co było spowodowane powstawaniem na skutek utlenienia większej ilości cząstek posiadających moment dipolowy.

Z analizy składu grupowego badanego oleju wynika, że w tym okresie eksploatacji oleju wzrastała w nim zawartość żywic /krzywa 4 na wykresie 27 /. W czasie eksploatacji oleju w cyklu 1800 ks /500 godz/ daje się zaobserwować wzrost zawartości osadów nierozpuszczalnych w benzenie oraz szlamów /krzywe 4 na wykresach 16, 18, 19, 20/

Na podstawie badań składu strukturalnego metodami spektralnymi stwierdzono, że w czasie eksploatacji oleju w cyklu

1800 ks /500 godz/ następował wzrost zawartości struktur aromatycznych. Badania derywatograficzne oleju eksploatowanego w cyklu 1800 ks /500 godz/ wykazały, że eksploatacja oleju wpływa na wzrost jego stabilności termicznej.

Analiza zawartości zanieczyszczeń metalicznych w badanym środku smarowym pozwoliła na określenie intensywności zużycia poszczególnych elementów konstrukcyjnych silnika. Zaobserwowano, że w czasie eksploatacji oleju można wyróżnić okres wstępny, w którym własności smarne są niższe i stwierdzono, że w tym okresie zachodzi najintensywniejsze zużycie materiału konstrukcyjnego silnika.

W przeprowadzanych badaniach ustalono, że w czasie eksploatacji oleju w cyklach 1800 ks /500 godz/ należy wymieniać co 360 ks /100 godz/ wkłady filtracyjne współpracujące ze środkiem smarowym w czasie eksploatacji.

Przez matematyczną analizę wyników ustalono korelację pomiędzy zawartością popiołu siarczanowego w oleju, a czasem eksploatacji oleju, zawartością koksu, zanieczyszczeń metalicznych i zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w benzenie, oraz pomiędzy lepkością oleju w 373 K /100 °C/ a czasem eksploatacji oleju, wartością wskaźnika lepkości, zawartością popiołu siarczanowego. Na podstawie zbudowanego modelu, przyjmując jako liczbowe kryterium stopnia zestarzenia oleju zawartość koksu $< 2\%$, oraz wartość lepkości > 10 cSt, określono hipotetyczny okres eksploatacji oleju, który wynosi 3240 ks /900 godz/.

8. Matematyczna analiza wyników.

W celu ustalenia wpływu wybranych czynników charakteryzujących badany olej silnikowy na zawartość popiołu siarczanowego oraz na lepkość oleju określoną w 373 K /100 °C/ posłużono się równaniem regresji w następującej postaci /92 - 94/:

$$y = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + \dots + B_n x_n + e \quad /1/$$

gdzie:

y - zmienna zależna

$B_0, B_1, \dots, B_n$ - współczynniki regresji wyestymowane metodą najmniejszych kwadratów

$x_1, \dots, x_n$ - czynniki mierzalne

e - błąd wynikający z czynników niemierzalnych.

Założono, że zawartość popiołu siarczanowego jest zależna od następujących czynników mierzalnych: czasu eksploatacji, zawartości koksu, zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w benzenie, szlamów strącalnych, szlamów całkowitych oraz zanieczyszczeń metalicznych

$$y = f /x_1; x_2; x_3; x_4; x_5; x_6/$$

gdzie:

y - zawartość popiołu siarczanowego

x_1 - czas pracy oleju

x_2 - zawartość koksu

x_3 - zawartość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w benzenie

x_4 - zawartość szlamów strącalnych

x_5 - zawartość szlamów całkowitych

x_6 - zawartość zanieczyszczeń metalicznych

Równanie regresji na zawartość popiołu siarczanowego przybierze zatem postać:

$$y = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_3 + B_4 x_4 + B_5 x_5 + \\ + B_6 x_6 + e \quad /2/$$

Zmienną zależną y badano przez pomiar wartości $x_1 \dots x_6$ w 100 godzinnych przedziałach czasowych.

Ułożono równania regresji dla trzech 1800 ks /500 godz/ cykli pracy oleju, przeprowadzając po sześć doświadczeń w każdym cyklu.

Założono, że błąd wynikający z czynników niemierzalnych jest we wszystkich doświadczeniach stały i przyjęto go za równy zero.

W celu wyznaczenia zmiennej zależnej ułożono następujące równania:

$$\left[\begin{array}{l} y_{11} = B_0 + B_1 x_{11}^{/1/} + B_2 x_{21}^{/1/} + B_3 x_{31}^{/1/} + B_4 x_{41}^{/1/} + \\ \quad + B_5 x_{51}^{/1/} + B_6 x_{61}^{/1/} \\ y_{21} = B_0 + B_1 x_{12}^{/1/} + B_2 x_{22}^{/1/} + B_3 x_{32}^{/1/} + B_4 x_{42}^{/1/} + \\ \quad + B_5 x_{52}^{/1/} + B_6 x_{62}^{/1/} \\ \vdots \\ y_{61} = B_0 + B_1 x_{16}^{/1/} + B_2 x_{26}^{/1/} + B_3 x_{36}^{/1/} + B_4 x_{46}^{/1/} + \\ \quad + B_5 x_{56}^{/1/} + B_6 x_{66}^{/1/} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Cykl 2} \\
 \left[\begin{array}{l}
 y_{12} = B_0 + B_1 x_{11}^{/2/} + B_2 x_{21}^{/2/} + B_3 x_{31}^{/2/} + B_4 x_{41}^{/2/} + \\
 \quad + B_5 x_{51}^{/2/} + B_6 x_{61}^{/2/} \\
 y_{22} = B_0 + B_1 x_{12}^{/2/} + B_2 x_{22}^{/2/} + B_3 x_{32}^{/2/} + B_4 x_{42}^{/2/} + \\
 \quad + B_5 x_{52}^{/2/} + B_6 x_{62}^{/2/} \\
 \vdots \\
 y_{62} = B_0 + B_1 x_{16}^{/2/} + B_2 x_{26}^{/2/} + B_3 x_{36}^{/2/} + B_4 x_{46}^{/2/} + \\
 \quad + B_5 x_{56}^{/2/} + B_6 x_{66}^{/2/}
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Cykl 3} \\
 \left[\begin{array}{l}
 y_{13} = B_0 + B_1 x_{11}^{/3/} + B_2 x_{21}^{/3/} + B_3 x_{31}^{/3/} + B_4 x_{41}^{/3/} + \\
 \quad + B_5 x_{51}^{/3/} + B_6 x_{61}^{/3/} \\
 y_{23} = B_0 + B_1 x_{12}^{/3/} + B_2 x_{22}^{/3/} + B_3 x_{32}^{/3/} + B_4 x_{42}^{/3/} + \\
 \quad + B_5 x_{52}^{/3/} + B_6 x_{62}^{/3/} \\
 \vdots \\
 y_{63} = B_0 + B_1 x_{16}^{/3/} + B_2 x_{26}^{/3/} + B_3 x_{36}^{/3/} + B_4 x_{46}^{/3/} + \\
 \quad + B_5 x_{56}^{/3/} + B_6 x_{66}^{/3/}
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

gdzie:

y_{kl} - oznacza zmienną zależną w k-tym doświadczeniu l-tego cyklu pracy oleju

x_{ak} - oznacza wartość a-tej zmiennej w k-tym doświadczeniu l-tego cyklu.

Analogicznie do równania regresji na zawartość popiołu siarczanowego ułożono równanie regresji na lepkość oleju wyznaczoną w 373 K /100 °C/.

Założono, że lepkość eksploatowanego oleju jest funkcją takich czynników jak: czas eksploatacji oleju, wartość wskaźnika lepkości, zawartość popiołu siarczanowego, wartość stabilności termooksydacyjnej, wartość liczby zasadowej oraz zawartość zanieczyszczeń metalicznych

$$y' = f / x_1', x_2', x_3', x_4', x_5', x_6' /$$

gdzie:

y' - wartość lepkości oleju wyznaczonej w 373 K /100 °C/

x_1' - czas pracy oleju

x_2' - wartość wskaźnika lepkości

x_3' - zawartość popiołu siarczanowego

x_4' - wartość stabilności termooksydacyjnej

x_5' - wartość liczby zasadowej

x_6' - zawartość zanieczyszczeń metalicznych

Równanie regresji na wartość lepkości oleju wyznaczonej w 373 K /100 °C/ przyjmie zatem postać:

$$y' = B_0' + B_1' x_1' + B_2' x_2' + B_3' x_3' + B_4' x_4' + B_5' x_5' + B_6' x_6' + e$$

Zmienną zależną y' w powyższym równaniu określono przez pomiar wartości $x'_1 \dots x'_6$ w 360 ks /100 godz/ przedziałach czasowych.

Założono, że błąd wynikający z czynników niemierzalnych jest stały we wszystkich doświadczeniach i przyjęto go za równy zero.

W sposób podobny jak w przypadku równań regresji dla zawartości popiołu siarczanowego ułożono równania regresji na wartość lepkości oleju wyznaczoną w 373 K /100 °C/.

Eksperyment przeprowadzono w trzech cyklach 1800 ks /500 godz/ pracy oleju, wykonując po sześć doświadczeń w każdym cyklu.

Przy zastosowaniu maszyny cyfrowej Odra 1305 obliczono współczynniki regresji $B_0, B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6$ oraz $B'_0, B'_1, B'_2, B'_3, B'_4, B'_5, B'_6$.

Przy obliczeniach korzystano z danych przedstawionych w tabeli 20

Wyliczone współczynniki regresji dla równania /2/ wynoszą:

$$B_0 = 4,47872 \cdot 10^{-1}$$

$$B_1 = -4,73644 \cdot 10^{-5}$$

$$B_2 = 1,80787 \cdot 10^{-1}$$

$$B_3 = -3,17490 \cdot 10^{-2}$$

$$B_4 = 3,14095 \cdot 10^{-3}$$

$$B_5 = -9,23169 \cdot 10^{-3}$$

$$B_6 = 4,55966 \cdot 10^{-2}$$

natomiast współczynniki regresji dla równania /3/ wynoszą:

$$B_0' = 5,08276$$

$$B_1' = -1,09172 \cdot 10^{-3}$$

$$B_2' = 5,25088 \cdot 10^{-2}$$

$$B_3' = 1,73515$$

$$B_4' = -4,73515 \cdot 10^{-3}$$

$$B_5' = -8,10840 \cdot 10^{-2}$$

$$B_6' = 4,04463 \cdot 10^{-1}$$

Równania regresji /2/ i /3/ przyjmą zatem postać:

$$\begin{aligned} y = & 4,47872 \cdot 10^{-1} - 4,73644 \cdot 10^{-5} x_1 + 1,80787 \cdot 10^{-1} x_2 - \\ & - 3,17490 \cdot 10^{-2} x_3 + 3,14095 \cdot 10^{-3} x_4 - \\ & - 9,23169 \cdot 10^{-3} x_5 + 4,55966 \cdot 10^{-2} x_6 \end{aligned} \quad /4/$$

$$\begin{aligned} y' = & 5,08276 - 1,09172 \cdot 10^{-3} x_1' + 5,25088 \cdot 10^{-2} x_2' + \\ & + 1,73515 \cdot x_3' - 4,73515 \cdot 10^{-3} x_4' - 8,10840 \cdot 10^{-2} x_5' + \\ & + 4,04463 \cdot 10^{-1} x_6' \end{aligned} \quad /5/$$

Zestawienie wartości wyestymowanych z równań /4/ i /5/ oraz wartości popiołu siarczanowego i lepkości określonej w 373 K /100 °C/ otrzymanych doświadczalnie przedstawia tabela 21.

Przeprowadzono standaryzację zmiennych niezależnych /93, 95, 96/.

Standaryzowane współczynniki regresji dla równania /2/ są następujące:

$$B_1 = -1,07258 \cdot 10^{-1}$$

$$B_2 = 7,89368 \cdot 10^{-1}$$

$$B_3 = -1,86968 \cdot 10^{-1}$$

$$B_4 = 4,81326 \cdot 10^{-3}$$

$$B_5 = -7,40851 \cdot 10^{-2}$$

$$B_6 = 1,12135 \cdot 10^{-1}$$

natomiast dla równania /3/ wynoszą:

$$B'_1 = -5,60988 \cdot 10^{-1}$$

$$B'_2 = 9,104839 \cdot 10^{-1}$$

$$B'_3 = 3,94487 \cdot 10^{-1}$$

$$B'_4 = -9,29788 \cdot 10^{-2}$$

$$B'_5 = -8,41244 \cdot 10^{-2}$$

$$B'_6 = 2,25708 \cdot 10^{-1}$$

Jeżeli standaryzowany współczynnik regresji jest ujemny to wpływ tej zmiennej jest ujemny /tzn. jeżeli zmienna niezależna rośnie, to zmienna zależna maleje/ tym większy im większa jest wartość bezwzględna współczynnika stojącego przy zmiennej. Jeżeli standaryzowany współczynnik regresji jest dodatni to wpływ zmiennej, przy której stoi ten współczynnik jest również dodatni, tym większy im większą wartość bezwzględną ma ten współczynnik.

Dla równań /4/ i /5/ określono współczynniki determinacji /92/. Współczynniki te informują w ilu procentach równania

tłumaczą korelację.

Współczynnik determinacji dla równania /4/ wynosi 66,10 %, zaś dla równania /5/ 79,79 %.

Posługując się testem Studenta /92, 97/ określono istotność czynników mierzalnych w równaniach /4/ i /5/, przyjmując poziom istotności równy 0,05.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w równaniu /4/ zmiennymi istotnymi są:

x_1 /czas pracy oleju/, x_2 /zawartość koksu/, x_3 /zawartość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w benzenie/ oraz x_6 /zawartość zanieczyszczeń metalicznych/. Na podstawie przeprowadzonego testu stwierdzono, że w równaniu /5/ zmiennymi istotnymi są: x_1' /czas pracy oleju/, x_2' /wartość wskaźnika lepkości/, x_3' /zawartość popiołu siarczanowego/.

Przy zastosowaniu maszyny cyfrowej ustalono nowe równania regresji na y oraz y' biorąc pod uwagę czynniki, które wywierają istotny wpływ na zmienne zależne.

$$y = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_3 + B_4 x_6 \quad /6/$$

$$y' = B_0' + B_1' x_1' + B_2' x_2' + B_3' x_3' \quad /7/$$

Wyliczone współczynniki regresji dla równania /6/ wynoszą:

$$B_0 = 4,40882 \cdot 10^{-1}$$

$$B_1 = -6,58697 \cdot 10^{-5}$$

$$B_2 = 1,79857 \cdot 10^{-1}$$

$$B_3 = -2,92057 \cdot 10^{-2}$$

$$B_4 = 4,52594 \cdot 10^{-2}$$

natomiast dla równania /7/ współczynniki regresji wynoszą:

$$B_0' = 4,97568$$

$$B_1' = -1,10386 \cdot 10^{-3}$$

$$B_2' = 5,08981 \cdot 10^{-2}$$

$$B_3' = 1,89672$$

Równania /6/ i /7/ przyjmą zatem postać:

$$y = 4,40882 \cdot 10^{-1} - 6,58697 \cdot 10^{-5} x_1 + 1,79857 \cdot 10^{-1} x_2 - \\ - 2,92057 \cdot 10^{-2} x_3 + 4,52594 \cdot 10^{-2} x_6 \quad /8/$$

$$y' = 4,97568 - 1,10386 \cdot 10^{-3} x_1' + 5,08981 \cdot 10^{-2} x_2' + \\ + 1,89672 x_3' \quad /9/$$

Zestawienie wartości y oraz y' wyestymowanych oraz obliczonych eksperymentalnie przedstawia tabela 21.

Z danych zawartych w tabeli 21 widać, że czynniki odrzucone przez test Studenta nie miały istotniejszego wpływu na zmienne zależne, czyli odrzucone zostały właściwe czynniki.

W celu optymalizacji wartości y oraz y' określono przez obliczenie na maszynie cyfrowej zależności czynników $x_2, x_3, x_6, x_2', x_3'$ od czasu eksploatacji w postaci równania liniowego:

$$y = a + b t$$

gdzie:

y - zmienna zależna

a - rzędna początkowa

t - czas pracy oleju

b - współczynnik kątowny prostej

Zmiany zawartości koksu w czasie eksploatacji można wyrazić poprzez równanie:

$$\hat{y}_2 = 0,101555 \cdot 10^{-1} + 0,117333 \cdot 10^{-2} t \quad /10/$$

gdzie:

$\hat{y}_2$ - zawartość koksu

t - czas pracy oleju

Zmianę zawartości zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w benzenie w czasie eksploatacji określa równanie:

$$\hat{y}_3 = 0,211296 + 0,11459 \cdot 10^{-2} t \quad /11/$$

gdzie:

$\hat{y}_3$ - zawartość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w benzenie

t - czas pracy oleju

Zmianę zawartości zanieczyszczeń metalicznych w czasie eksploatacji wyraża równanie:

$$\hat{y}_6 = 0,82029 - 0,11112 \cdot 10^{-3} t \quad /12/$$

gdzie:

$\hat{y}_6$ - zawartość zanieczyszczeń metalicznych

t - czas pracy oleju

Zmianę wartości wskaźnika lepkości w zależności od czasu eksploatacji wyraża równanie:

$$\hat{y}_2' = 0,918143 \cdot 10^{-2} - 0,19908 \cdot 10^{-2} t \quad /13/$$

gdzie:

$\hat{y}_2'$ - wartość wskaźnika lepkości

t - czas pracy oleju

Zmianę zawartości popiołu siarczanowego w zależności od czasu eksploatacji można wyrazić poprzez równanie:

$$\hat{y}_3' = 0,654444 + 0,10666 \cdot 10^{-3} t \quad /14/$$

gdzie:

$\hat{y}_3'$ - zawartość popiołu siarczanowego

t - czas pracy oleju

Korzystając z równań/10 - 14/podjęto próbę optymalizacji zmiennych zależnych y oraz y' w okresie eksploatacji przekraczając 1800 ks /500 godz/. W tym celu dokonano aproksymacji czynników x_2 , x_3 , x_6 , x_2' , x_3' w okresie eksploatacji oleju przypadającym na 2160; 2520; 2880; 3240 oraz 3600 ks /600; 700; 800; 900 oraz 1000 godzin/.

Wartości aproksymowanych czynników do założonych okresów eksploatacji przedstawiono w tabeli 22. Wstawiając wartości czynników po aproksymacji do równań /8/ i /9/ określono wartości y oraz y' w okresach hipotetycznej eksploatacji oleju 2160; 2520; 2880; 3240 oraz 3600 ks /600; 700; 800; 900; 1000 godzin/. Wartości y oraz y' po aproksymacji przedstawiono w tabeli 22.

Dokonując analizy wyników uzyskanych w czasie eksploatacji oleju w cyklach 1800 ks /500 godz/ przyjęto jako liczbowe kryterium stopnia zesterzenia oleju czas po którym zawartość koksu $\hat{y}_2$ w oleju przekroczy 2 % a lepkość y' obniży się poniżej 10 cSt.

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu stwierdzono, że olej eksploatowany w cyklach 1800 ks /500 godz/ nie przekraczał powyższych ustaleń i odznaczał się dobrymi własnościami użytkowymi.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 22, graniczny okres hipotetycznej eksploatacji oleju Superol 11WW przypada na 3240 ks /900 godz/, przy założeniu 360 ks /100 godz/

okresów eksploatacji wkładów filtracyjnych. Przy przekroczeniu tego okresu eksploatacji zawartość koksu w oleju przekracza 2 %, natomiast lepkość w 373 K /100 °C/ obniża się poniżej 10 cSt.

Biorąc pod uwagę fakt, że w oleju eksploatowanym w przebadanych cyklach 1800 ks /500 godz/ pracy zmiany własności użytkowych nie zaznaczały się ostro, to otrzymane wyniki analizy matematycznej wskazują, że okres 3240 ks /900 godz/ należy uważać jako dopuszczalny dla eksploatacji oleju Superol 11WW w silniku SW-400.

W N I O S K I

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Przedłużenie czasu pracy oleju z 360 ks /100 godz/ do 1800 ks /500 godz/ nie wpływa w sposób istotny na pogorszenie własności użytkowych oleju.
2. W przeprowadzonych badaniach ustalono, że w czasie eksploatacji oleju po nieznacznych zmianach jego charakterystycznych parametrów w początkowym okresie eksploatacji, następuje stabilizacja jego własności.
3. Stwierdzono niezbyt głębokie zmiany składu strukturalno-grupowego eksploatowanego oleju, polegające na dekonstrukcji cząstek połączonej z częściowym utlenieniem, jednak nie wpływają one ostro na zmiany charakterystycznych własności środka smarowego.
4. W czasie eksploatacji oleju w cyklu 1800 ks /500 godz/ zaobserwowano polepszenie jego własności smarnych, co jak należało się spodziewać jest spowodowane zwiększaniem się w oleju udziału cząstek o charakterze polarnym.
5. W eksploatowanym oleju wyraźnie daje się wydzielić okres wstępny, gdzie własności smarne są niższe i w tym okresie stwierdzono najintensywniejsze zużycie materiału konstrukcyjnego silnika.
6. Na podstawie analizy zawartość metali w oleju, oraz składu elementów konstrukcyjnych silnika stwierdzono, że w czasie

eksploatacji najintensywniej zużywają się uszczelniające pierścienie tłokowe oraz tuleja korbowa, a w mniejszym stopniu tłok i tuleja cylindrowa.

7. Stwierdzono, że założenia do modelu matematycznego eksploatacji oleju korelują z wynikami przeprowadzonych analiz przy oznaczeniach zawartości popiołu siarczanowego i zawartości koksu, oraz lepkości w 373 K /100 °C/ i wskaźnika lepkości.
8. W przeprowadzonych badaniach ustalono, że w czasie eksploatacji oleju w cyklach 1800 ks /500 godz/ należy wymieniać wkład filtracyjny co 360 ks /100 godz/.
9. Opracowany model matematyczny wskazuje, że optymalny czas eksploatacji oleju przy założonych liczbowych kryteriach stopnia zużycia oleju /lepkość w 373 K /100 °C/ > 10 cSt, zawartość koksu < 2 %/ wynosi 3240 ks /900 godz/.
10. Pożądane byłoby, aby opracowany model został potwierdzony eksperymentem. Docelowe założenie badań nad stabilnością oleju przewidują doświadczalne sprawdzenie opracowanego modelu przy założeniach maksymalnej eksploatacji oleju smarowego.

10. Podsumowanie.

Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie zmian zachodzących w oleju Superol 11WW w czasie jego eksploatacji w pełnogabarytowym silniku wysokoprężnym. Wyniki przeprowadzonych badań oraz zastosowanie matematycznej ich interpretacji, umożliwiły ponadto na określenie hipotetycznego dopuszczalnego okresu użytkowania oleju w silniku SW-400.

Stwierdzono, że w czasie eksploatacji oleju w dotychczas stosowanych cyklach 360 ks /100 godz/ pracy, procesy starzenia nie zaznaczały się ostro. Potwierdzają to wyniki uzyskane z badań własności reologicznych, smarności oraz składu strukturalno-grupowego.

W celu zbadania wpływu stosowanego środka smarowego na zużycie materiału konstrukcyjnego silnika, analizowano w oleju zawartość zanieczyszczeń metalicznych. Zaobserwowano najintensywniejsze zużycie materiału konstrukcyjnego silnika w początkowym okresie jego użytkowania tj. do 108 ks /30 godz/.

W efekcie przeprowadzanych badań oleju eksploatowanego w cyklach 360 ks /100 godz/ możliwe było przedłużenie okresu jego eksploatacji. W związku z tym podjęto badania oleju eksploatowanego w cyklach 468; 900 i 1800 ks /130; 250 i 500 godz/. Badania oleju w cyklach przedłużonej eksploatacji prowadzono przy założonym okresie pracy elementu filtrującego.

Eksploatacja oleju w przedłużonych do 1800 ks /500 godz/ cyklach pracy, nieznacznie wpłynęła na zmiany jego własności reologicznych. Zaobserwowano, że olej w czasie eksploatacji ulega zmianom na skutek starzenia, jednak po pewnym czasie osiągana jest stabilizacja jego własności. Jednocześnie zmiany

składu grupowego korelują ze zmianami pewnych charakterystycznych własności oleju /np. wzrost węglowodorów parafinowych wywoływał obniżenie lepkości oleju/. Stabilizacja własności środka smarowego po pewnym okresie jego użytkowania może być spowodowana uzupełnianiem jego ubytków w układzie smarowania porcjami świeżego oleju oraz ciągłym jego oczyszczaniem przez elementy filtrujące.

Przedłużenie okresu eksploatacji oleju z 360 ks /100 godz/ do 1800 ks /500 godz/ wpłynęło korzystnie na poprawę jego własności smarnych. Stwierdzony został również wzrost osadów nierozpuszczalnych w benzenie oraz w n-heptanie, a także zaobserwowano wzrost zawartości żywic w oleju. Wzrost własności smarnych został spowodowany powstaniem produktów starzenia, w skład których wchodziły struktury o charakterze polarnym, co znalazło potwierdzenie w badaniach w podczerwieni. W zakresie badań składu strukturalno-grupowego stwierdzone nieznaczne zmiany nie wpływały w sposób istotny na obniżenie jego wartości użytkowej. Dzięki badaniom spektralnym ustalono, że przedłużenie okresu eksploatacji oleju do 1800 ks /500 godz/ związane jest ze zmianami składu strukturalno-grupowego w kierunku tworzenia związków parafinowych oraz aromatycznych jednopierścieniowych.

Należy również podkreślić, że takie zmiany składu strukturalno-grupowego przyczyniają się do wzrostu stabilności termicznej oleju, co znalazło potwierdzenie w wynikach przeprowadzonych badań derywatograficznych.

Analiza zanieczyszczeń metalicznych w oleju wykazała, że najintensywniejsze zużycie materiału konstrukcyjnego silnika

zachodzi do chwili ustabilizowania się własności użytkowych środka smarowego. Na podstawie zmian koncentracji poszczególnych metali w oleju możliwe było określenie następującej kolejności zużywania się elementów konstrukcyjnych silnika: uszczelniające pierścienie tłokowe, tuleja korbowodowa, tłok, tuleja cylindrowa.

Wykorzystując wyniki analiz własności fizykochemicznych oleju eksploatowanego w cyklach 1800 ks /500 godz/ pracy ustalono przy użyciu liniowych równań regresji korelację pomiędzy lepkością oleju a czasem jego eksploatacji, wskaźnikiem lepkości i zawartością popiołu siarczanowego, oraz pomiędzy zawartością popiołu siarczanowego a czasem eksploatacji oleju, zawartością koksu, zawartością zanieczyszczeń metalicznych oraz zawartością zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w benzenie.

Otrzymane korelacje pozwoliły na dokonanie teoretycznej optymalizacji czasu pracy badanego środka smarowego. Jako liczbowe kryterium stopnia zestarzenia oleju przyjęto czas, po którym zawartość koksu przekroczy 2 %, a lepkość obniży się poniżej 10 cSt.

Przedłużenie okresu eksploatacji oleju z jednej strony pozwoli na zmniejszenie jego zużycia, a z drugiej strony zmniejszy postoję w pracy urządzeń związane z częstą wymianą oleju.

Wydaje się więc celowe kontynuowanie badań w celu sprawdzenia hipotezy odnośnie dopuszczalnego okresu eksploatacji oleju.

LITERATURA

1. Mikeska L. Ind.Eng.Chem. 28, 7, 970 /1936/
2. Pilat S. Ind.Eng.Chem. 33, 11, 1382 /1941/
3. Pr.zbior.pod kier. Wachala A., Określenie ekonomicznie uzasadnionych czasów pracy olejów w silnikach samochodów osobowych Fiat 125., Wyd. WAT Warszawa 1971
4. Wachal A., Materiały pędne i oleje silnikowe., Wyd. MON 1959.
5. Grigorjew M.A., Oczystka masła i topłiwa w awtotraktor-nych dwigatielach., Moskwa 1970.
6. Czernożukow N.I., Rafinacja produktów naftowych., WNT Warszawa 1968.
7. Kułazyński M., Lipman J., Rubin Z., Pr.nauk.Inst.Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej nr 24, s 121, Wrocław 1975.
8. Baczewski K., Techn.Smarownicza, nr 1, s 12 /1974/.
9. Gromek A., Techn.Smarownicza, nr 4, s 8 /1972/
10. Pass F., Lanik A., Mineralöltechnik, 12, nr 12-13, s 1 /1967/.
11. Wood G.P., J.Inst.Petrol., 55, nr 544, s 194 /1969/
12. Kowalówka A., Techn.Smarownicza, nr 4, s 26 /1971/
13. Leśnik W., Silniki i osprzęt., WKŁ Warszawa 1975.
14. Gołąbek S., Techn.Smarownicza, nr 5, s 8 /1972/.
15. Szakowski A., Smarowanie maszyn włókienniczych., WNT Warszawa 1971.
16. Itinskaja N.J., Topliwo smazocznoje matieriały i techniczskie žydkosti., Wyd.Kołos, Moskwa 1969.
17. Ford J.F., J.Inst.Petrol., 54, nr 535, s 198 /1968/.

18. Czernożukow N.I., Krejn S.E., Łosikow B.W., Chimija mineralnych maseł., Wyd.Gostoptechizdat, Moskwa 1959.
19. Panczenko G.M., Lebiediew W.P., Kinetyka chemiczna i kataliza., WNT Warszawa 1964.
20. Kożewnikowa F.A., Ispitanija maseł w chemiczeskich laboratoriach., Wyd.Energia, Moskwa 1967.
21. Sulejmanowa F.G., Kompozycji prisadok k motornym masłom iz bakinskih neftiej., Wyd. EłM, Baku 1974.
22. Czernożukow N.I., Krejn S.E., Łosikow B.W., Chimija mineralnych maseł., Wyd.Gostoptechizdat, Moskwa 1951.
23. Iwanow K.I., Wiljanskaja E.D., Chimija i technologija topliv i maseł., nr 4, s 49 /1957/
24. Hycnar J., Oleje izolacyjne w eksploatacji., WNT Warszawa 1969.
25. Prutton C.F., Ind.Eng.Chem., 37, 90, /1945/
26. Rust F.F., J.Am.Chem.Soc., 79, 4000 /1957/
27. Russell G.A., J.Am.Chem.Soc., 79, 3871 /1957/
28. Woodward A.E., Mesrobian R.B., J.Am.Chem.Soc., 75, 6189 /1953/
29. Advances in Petroleum Chemistry and Refining., Vol. 7, s.3 Nowy Jork /1963/
30. Advances in Petroleum Chemistry and Refining., Vol. 3, s309 Nowy Jork /1960/
31. Zuidema H.H., Chem.Rev., 38, 197 /1946/
32. Boozer C.E., Ponder B.W., Trisler J.C., J.Am.Chem.Soc., 78, 1506 /1956/
33. Russel G.A., Chem.and Ind., 34, 1483 /1956/
34. Larsen I., Torp A., Armfield G., Ind.Eng.Chem., 34, 183 /1942/
35. Frank C.E., Chem.Rev., 46, 155 /1950/

36. Rutkowski M., Procesy destruktywne w przerobie ropy naftowej., Wrocław 1974.
37. Pr.zbior., Sostaw i swojstwa wysokomolekularnej czasti nefti., A.N. ZSRR, Moskwa 1958.
38. Ilisei M., Petrol si Gaze., 6, 349 /1970/
39. Grzechowiak J., Chemia i fizyka ropy., Wrocław 1973.
40. Pilat S., Zarys technologii nafty., Lwów 1939.
41. Barcelo J.R., Otero C., J.Inst.Petrol., 50, nr 481, s /1964/
42. Luther H., Klose A., Oerlet H., Erdöl u Kohle, 12 s 728, /1959/
43. Klimow K.U., Skrzjabin W.P., Nikonorew E.M., Rudakowa Ł.F., Nieftpierierabotka i Nieftochimija., nr 10, s 46 /1973/
44. Nowak Z., Stachowicz W., Wachal A., Przemysł chemiczny., nr 6, s 350, /1970/
45. Kröger C., Bigorajski G., Erdöl u Kohle., 13, s 470, /1960/
46. Vipper A.B., Tarasow V.A., Chimija i tehnologija topliv i maseł., 14, s 48, /1969/
47. Parsons G.J., J.Inst.Petrol., 55, nr 544, s 256, /1969/
48. Popowa E.A., Rubinstein I.A., Krejn S.E., Chimija i tehnologija topliv i maseł., 13, nr 12, s 43, /1968/
49. Sechter J.N., Fertman E.V., Krejn S.E., Chimija i tehnologija topliv i maseł., 14, nr 1, s 53, /1969/
50. Rubinstein I.A., Popowa E.A., Krejn S.E., Chimija i tehnologija topliv i maseł., 13, nr 11, s 49, /1968/
51. Ingold K.U., Pudington I.E., J.Inst.Petrol., 44, nr 414, s 168, /1958/.
52. Migherini V., Kell V., Ropa a Uhlie., nr 5, s 236, /1970/
53. Vesely V., Ropa a Uhlie., nr 6, s 297, /1969/
54. Janecki J., Hebda M., Tarcie, smarowanie i zużycie części maszyn., WNT, Warszawa 1972.

55. Wachal A., Techn.Smarownicza., nr 5, s 129, /1973/
56. Michałowska J., Paliwa, oleje, smary., WKŁ Warszawa 1973.
57. Fuller D.D., Teoria i praktyka smarowania., PWT Warszawa 1960.
58. Grzechowiak J.R., Pr.nauk.Inst.Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej., nr 20, Wrocław 1974.
59. Sjunjajew Z.I., Proizvodstvo obłagoraziwanje i primienienie nieftjanogo koksa., Wyd.Chimia, Moskwa 1973.
60. Szczerski B., Techn.Smarownicza., nr 3, s 14, /1972/
61. Koler S.S., Raboczije charakteristyki, ocenka i klasyfikacja maseł w benzynowych dwigatielach., Materiały VIII Kongresu Naftowego., str.29, Moskwa 1971.
62. Kajdas Cz., Czerwiec W., Chodkiewicz B., Krzętowska A., Techn.Smarownicza., nr 3, s 72, /1976/
63. Szczerski B., Materiały VI Konferencji Smarowniczej., 29.XI. - 1.XII.1972, Kraków.
64. Bartz W., Müller K., M.T.Z. nr 3, s 78, /1971/
65. Łobarzewska A., Siln.Spalinowe., nr 1 s 40, /1972/
66. Freund M., Chimija i tehnologija topliv i maseł., 16, nr 5, s 47, /1971/
67. Pr.zbior.pod kier. Kuśmidrowicz J., Raport nr 270 Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej., Wrocław 1975.
68. Pr.zbior.pod kier. Kuśmidrowicz J., Raport nr 333 Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej., Wrocław 1976.
69. Pelc H., Techn.Smarownicza., nr 3, s 2, /1972/
70. Kaiser W., M.T.Z. nr 4, s 122, /1973/
71. Banasik Zb., Ćwik-Żukowska G., Grzyb J., Niewczas A., Techn.Smarownicza., nr 6, s 161, /1973/

72. Kotliński R., Techn.Smarownicza., nr 1, s 1, /1973/
73. Dąbrowski M., Techn.Smarownicza., nr 4, s 97, /1975/
74. Litwiskowa W.A., Buchter A.I., Niepogodiew A.W.,
Beżanidze A.M., Chimija i tehnologija topliv i maseł.,
nr 12, s 50, /1974/
75. Nadolny K., Nosal St., Zwierzycki W.,
Techn.Smarownicza., nr 6, s 161, /1975/
76. Feddern H., Siln.Spalinowe., nr 2, s 46, /1973/
77. Behling R.D., Eberan-Eberhorst C.G.A., Pike W.C.,
Materiały IX Światowego Kongresu Naftowego.,
Rev.Paper 13, s 1, Tokio 11 - 16.V.1975.
78. Urbański P., Paliwa, smary i woda dla statków morskich.,
Wydawnictwo Morskie, Gdańsk 1976.
79. Davis J.D., Izard L.J., Scharakamp J.W.A., Materiały VII
Kongresu Naftowego, vol 4, s 315, Meksyk 1967.
80. Wichrowska G., Wachal A., Techn.Smarownicza.,
nr 2, s 42, /1974/
81. Przetwory naftowe., Tom I., Wyd.Normalizacyjne
Warszawa 1968.
82. Grzechowiak J., Grzechowiak J., Metody analizy
strukturalno-grupowej wysokowrzących mieszanin
węglowodorowych., Pr.Nauk.Instytutu Chemii
i Technologii Nafty i Węgla Politechniki
Wrocławskiej., nr 12, Wrocław 1972.
83. Grzechowiak J., Praca doktorska., Wrocław 1972.
84. Iogansen A.V., Broin E.V., Trudy komisji po
analitycznej chimji., t.13, s 367, /1963/
85. Puszkina P.A., Kukliński A.I., Chimija i tehnologija
topliv i maseł., nr 3, s 55, /1971/
86. Łohińska-Gąsowska A., Praca doktorska., I.T.N. Kraków 1976
87. Przybylski Z., Rychlik T., Nafta., nr 8, s 366, /1974/

88. Syriuk A.G., Zimina K.I., *Chimija i tehnologija topliv i maseł.*, nr 2, s 52, /1963/
89. Maszirjewa Ł.G., Gonzalez A.G., Zimina K.I., Żilkin W.W., *Chimija i tehnologija topliv i maseł.*, nr 4, s 55, /1975/
90. Wilenkin W.A., Kalinin L.L., - Mikulin W., *Chimija i tehnologija topliv i maseł.*, nr 12, s 54, /1975/
91. Burrows J.A., Heerdt J.C., Willis J.B., *Anal.Chem.*, 37, s 579, /1965/
92. Czermiński J., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A., *Metody statystyczne w doświadczalnictwie chemicznym.*, PWN, Warszawa 1970.
93. Nalimow W.W., Czernowa N.A., *Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych.*, WNT, Warszawa 1967.
94. Draper N.R., Smith H., *Analiza regresji stosowana.*, PWN, Warszawa 1973.
95. *Statystyczeskije metody poiska optymalnych usłowij prietekania chemiczeskich procesów.*, *Uspiechi Chimii.*, Tom XXIX, 1960.
96. Wozniesenski W.A., *Statystyczeskije metody planirowania eksperymenta w technike.*, *Wyd.Statystyka*, Moskwa 1974.
97. Pawłowski Zb., *Statystyka matematyczna.*, PWN Warszawa 1976.

Tabela 1.

Własności handlowego oleju silnikowego Superol 11W/
stosowanego do badań

Lp	Oznaczenie	Wynik
1	2	3
1	Gęstość $d^{293\text{ K}}$ /g/cm ³ /	0,8976
2	Współczynnik załamania światła w 293 K	1,4926
3	Lepkość w 323 K /50 °C/ /cSt/	67,36
4	Lepkość w 373 K /100 °C/ /cSt/	12,47
5	Wskaźnik lepkości	105,4
6	Zawartość siarki % wag.	0,744
7	Temperatura zapłonu K /°C/	522 /249/
8	Zawartość koksu metodą Conradsona % wag.	0,62
9	Zawartość popiołu siarczanowego, % wag.	0,56
10	Zawartość wody, % wag.	ślad
11	Zawartość stałych ciał obcych, % wag.	0,006
12	Liczba zasadowa, mg KOH/g	5,30
13	Stabilność termooksydacyjna, min.	68,0
14	Odporność na utlenienie: - liczba zasadowa po utlenieniu mg KOH/g - zawartość stałych ciał obcych po utlenieniu, % wag	4,10 0,010

Tabela 1 c.d.

1	2	3
15	Masa cząsteczkowa	460,0
16	Zawartość: /mg/g/ Fe Cr Al Ni Cu Si	0,0007 0,0001 0,0001 0,0002 0,0005 0,0001
17	Skład grupowy otrzymany na podstawie wyników chromatografii eluencyjnej: - węglowodory parafinowo-naftenowe % wag - węglowodory aromatyczne % wag - żywice % wag. - straty	67,4 30,23 1,0 1,37
18	Analiza pierścieniowa wg metody ASTM C _A % C _N % C _P %	4,02 33,54 62,44
19	Analiza pierścieniowa wg metody nd, M C _A % C _N % C _P % C _R = % C _A + % C _N	6,28 35,45 41,73
	R _A R _N R _T	0,35 2,55 2,90

Tabela nr 1 c.d.

1	2	3
20	Analiza w UV:	
	C _n %	1,56
	C _f %	0,94
	C _a %	0,12
	M %	0,59
	D %	6,57
	T %	3,03
21	Własności smarne:	
	Obciążenia kG	średnia średnica odcisków
	40	0,30
	60	0,36
	80	2,14
	100	2,18
	120	2,36
	150	2,45
	200	2,85
	220	zatarcie

Tabola 2.

Właściwości fizykochemiczne oleju Superel 11WW eksploatacyjnego w cyklach 360 ka i 468 ka /100 i 130 godz/

Oznaczenia	I cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji				II cykl 360 ks /100 godz/ eksploat.	III cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji				IV cykl 360 ks /100 godz/ eksploat.	V cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji				I cykl 468 ks /100 godz/ eksploatacji	II cykl 468 ks /100 godz/ eksploatacji
	0,54 /0,15/	108 /30/	216 /60/	360 /100/	360 /100/	0,54 /0,15/	108 /30/	216 /60/	360 /100/	360 /100/	0,54 /0,15/	108 /30/	216 /60/	360 /100/	468 /130/	468 /130/
Lepkość kinematyczna w 323 K /50 °C/, cSt	66,18	62,48	61,66	61,18	64,00	65,20	63,10	63,30	59,25	63,80	58,70	58,20	58,00	59,50	59,10	56,70
Lepkość kinematyczna w 373 K /100 °C/, cSt	12,08	11,20	11,11	11,08	11,43	12,00	11,26	11,29	10,80	11,29	10,84	10,64	10,66	10,73	10,86	10,66
Wskaźnik lepkości	100,70	93,40	93,70	100,40	93,90	102,40	92,80	92,90	93,80	92,30	97,00	94,00	95,00	92,20	96,20	98,80
Zawartość wody, %	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	nieob	nieob	ślad	0,15	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad
Stale ciała obce, %	0,006	0,004	0,010	0,007	0,003	0,011	0,004	0,015	0,004	0,010	0,018	0,013	0,018	0,016	0,009	0,011
Popiół siarczanowy, %	0,743	0,779	0,920	0,845	0,680	0,576	0,595	0,653	0,593	0,677	0,633	1,057	0,577	0,536	0,631	0,706
Liczba zasadowa, mg KOH/g	5,20	4,56	4,32	4,19	3,45	5,30	4,43	4,32	3,33	3,95	5,43	5,06	4,56	4,32	4,32	4,56
Koks, %	0,70	1,10	1,38	1,70	1,40	0,82	1,79	1,11	0,98	1,39	0,70	0,92	1,25	1,36	1,29	1,56
Stabilność termooxy- dacyjna, min.	59,5	64,0	64,2	66,0	-	48,8	47,5	46,0	30,8	-	61,0	59,5	43,5	48,5	41,5	40,5
Odporność na utlenianie																
Liczba zasadowa po utle- nieniu, mg KOH/g	3,78	3,25	3,15	2,83	2,67	3,67	3,17	3,14	2,43	2,78	3,91	3,72	3,09	3,12	2,99	3,04
Stale ciała obce po utlenieniu, %	0,014	0,015	0,013	0,015	0,014	0,010	0,015	0,012	0,013	0,016	0,022	0,022	0,032	0,032	0,013	0,017

Tabela 3.

Własności fizykochemiczne oleju Superol 11WW eksploatowanego w cyklach 900 i 1800 ks /250 i 500 godz/

Oznaczenie	Cykl 900 ks /250 godz/ eksploatacji				I cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji										II cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji								III cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji						
Czas pracy oleju ks /godz/	0,54 /0,15/	360 /100/	540 /150/	900 /250/	0,54 /0,15/	360 /100/	540 /150/	720 /200/	900 /250/	1080 /300/	1260 /350/	1440 /400/	1620 /450/	1800 /500/	0,54 /0,15/	360 /100/	720 /200/	900 /250/	1080 /300/	1260 /350/	1440 /400/	1620 /450/	1800 /500/	0,54 /0,15/	360 /100/	720 /200/	1080 /300/	1440 /400/	1800 /500/
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Lepkość kinematyczna w 323 K /50°C/	64,58	60,08	59,38	58,79	62,49	59,31	59,43	59,19	59,35	59,36	59,08	59,57	64,2	60,55	63,61	59,44	59,19	58,03	58,11	57,13	56,70	54,90	56,10	58,7	58,2	59,0	57,3	57,3	55,3
Lepkość kinematyczna w 373 K /100°C/	11,41	10,50	10,43	10,33	11,05	10,40	10,54	10,24	10,56	10,55	10,41	10,54	11,40	10,76	11,35	10,56	10,57	10,46	10,4	10,34	9,94	10,38	10,57	11,19	10,7	10,82	10,64	10,90	10,33
Wskaźnik lepkości	92,8	84,9	85,4	84,7	90,6	85,0	87,6	81,1	88,6	88,4	85,8	87,6	9,32	89,9	93,5	87,6	89,5	90,4	88,5	90,0	81,5	98,0	98,6	103,8	95,3	95,1	96,3	96,0	95,4
Zawartość wody, %	0,03	pon.0,03	pon.0,03	pon.0,03	ślad	0,03	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	0,03	ślad	ślad	ślad	ślad	pon.0,03	ślad	ślad	0,03	ślad	ślad	ślad	ślad	pon.0,03	ślad	pon.0,03	pon.0,03
Czasy nierozpuszczalne w benzynie, %	0,0161	0,0534	0,1065	0,1691	0,0842	0,0913	0,1180	0,1233	0,1088	0,1589	0,2804	0,3210	1,3916	0,5291	0,1192	0,1148	0,1301	0,1679	0,3772	0,8440	0,7541	0,3896	1,4280	0,1790	0,3100	0,4850	0,6974	0,7435	0,6076
Popiół siarczanowy, %	0,65	0,70	0,72	0,77	0,67	0,69	0,68	0,83	0,74	0,79	0,80	0,79	0,79	0,76	0,70	0,68	0,64	0,64	0,74	0,62	0,60	0,58	0,62	0,62	0,61	0,63	0,62	0,68	0,68
Liczba zasadowa, mg KOH/g	4,20	3,21	4,32	3,21	4,20	2,78	3,21	3,39	3,21	3,33	2,59	3,08	2,92	3,81	2,97	3,37	3,15	2,92	3,56	3,34	3,07	2,97	3,15	3,86	3,21	2,96	3,32	3,15	3,40
Koks, %	0,83	1,25	1,39	1,8	0,88	1,53	1,36	1,42	1,62	1,85	1,85	1,79	1,90	1,83	0,91	1,24	1,37	1,22	1,44	1,21	1,19	1,08	1,03	0,65	1,05	1,12	1,22	1,53	1,51
Stabilność termooksyda- cyjna, min.	48,5	47,4	50,0	44,0	46,0	44,4	43,6	48,8	51,6	58,0	43,6	40,0	41,0	30,0	50,0	38,0	42,0	41,0	47,0	48,5	48,0	40,5	45,0	38,5	36,5	34,0	42,0	38,0	37,0
Osłony całkowite, %	0,0940	0,0498	1,0042	1,1220	0,9552	1,1515	1,3856	1,9348	1,5821	0,9940	0,5591	1,7005	0,6671	0,6830	0,6272	0,2600	2,1868	1,1942	2,1593	1,5134	2,5900	0,2788	1,5642	0,1206	0,6059	1,0467	1,1706	1,7657	1,4294
Osłony strącalne, %	0,0232	0,0861	0,1139	0,2914	0,1000	0,2000	0,3200	0,3800	0,1991	0,1348	0,0833	0,2058	0,2711	0,2510	0,0371	0,1038	0,1371	0,2207	0,3674	0,2074	0,5440	0,1843	0,1647	0,0676	0,1576	0,1562	0,1784	0,2426	0,2510
Temperatura zapłonu, °C	264	250	255	253	259	243	249	261	255	257	246	260	261	259	250	251	249	247,5	255,5	256	246	246	251	254	247,5	254	246	253	236

Tabela 4.

Wyniki testów odporności na zatarcie oleju eksploatowanego
w cyklach 360 ks /100 godz/ oraz 468 ks /130 godz/

Obciążenie /kG/	Średnia średnica odcisków /mm/				
	I cykl 360 ks /100 godz/ pracy oleju				I cykl 468 ks /130 godz/ pracy oleju w silniku
	Próbka oleju po 0,15 godz eksploatacji	Próbka oleju po 30 godz eksploatacji	Próbka oleju po 60 godz eksploatacji	Próbka oleju po 100 godz eksploatacji	Próbka oleju po 130 godz eksploatacji
40	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
60	0,38	0,36	0,36	0,38	0,36
80	2,10	2,16	2,15	2,15	2,13
100	2,26	2,31	2,28	2,18	2,23
120	2,36	2,41	2,38	2,35	2,36
150	2,45	2,45	2,46	2,48	2,50
200	3,05	2,93	2,85	2,74	2,68
220	zatarcie	zatarcie	zatarcie	zatarcie	2,95
240					zatarcie

Tabela 5. Wyniki testów odporności na zatarcie oleju eksploatowanego w trzecim cyklu
1800 ks /500 godz/

Obciążenie /kg/	Średnia średnica odcisków					
	trzeci 1800 ks /500 godz/ cykl pracy oleju					
	Próbka oleju po 0,15 godz eksploatacji	Próbka oleju po 100 godz eksploatacji	Próbka oleju po 200 godz eksploatacji	Próbka oleju po 300 godz eksploatacji	Próbka oleju po 400 godz eksploatacji	Próbka oleju po 500 godz eksploatacji
40	-	-	-	-	0,35	-
60	0,40	0,40	0,40	0,40	0,45	-
80	0,43	1,90	1,80	1,70	1,80	-
100	1,95	2,00	2,20	2,06	2,10	2,03
120	2,03	2,20	2,30	2,20	2,30	2,20
150	2,36	2,50	2,50	2,40	2,40	2,33
200	zatarcie	2,60	2,70	2,55	2,80	2,63
220	-	zatarcie	2,90	2,66	2,90	2,70
240	-	-	3,20	2,90	3,00	2,90
260	-	-	zatarcie	3,03	3,10	3,10
280	-	-	-	3,10	zatarcie	zatarcie
300	-	-	-	zatarcie	-	-

Tabela 6. Wyniki rozdziełów chromatograficznych oleju eksploatowanego w I cyklu
360 ks /100 godz/ oraz w I cyklu 468 ks /130 godz/

Oznaczenie	I cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji				I cykl 468 ks /130 godz/ eksploatacji
Okres eksploatacji oleju ks /godz/	0,54 /0,15/	108 /30/	216 /60/	360 /100/	468 /130/
Węglowodory parafinowo-naftenowe /%_wag./	61,28	61,57	62,33	62,22	67,87
Węglowodory aromatyczne /% wag./	34,69	33,73	32,88	32,58	28,08
Żywiec /%/	1,89	2,45	2,51	2,90	3,29
Straty /%/	2,14	2,25	2,28	2,30	0,76

Tabela 7. Wyniki rozdziałów chromatograficznych oleju eksploatowanego
w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

Oznaczenie	Cykl 900 ks /250 godz/ eksplo.				I cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji						II cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji						III cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji					
Okres eksploatacji oleju ks /godz/	0,54 /0,15/	360 /100/	540 /150/	900 /250/	0,54 /0,15/	360 /100/	720 /200/	1080 /300/	1440 /400/	1800 /500/	0,54 /0,15/	360 /100/	720 /200/	1080 /300/	1440 /400/	1800 /500/	0,54 /0,15/	360 /100/	720 /200/	1080 /300/	1440 /400/	1800 /500/
Węglowodory parafinowo naftenowe /% wag./	48,80	45,80	56,00	40,50	75,50	54,66	54,00	49,66	51,80	51,00	47,5	54,19	50,64	52,10	53,30	58,66	46,87	53,33	58,33	60,00	49,33	49,00
Węglowodory aroma- tyczne /% wag./	48,20	51,45	40,60	54,30	48,00	40,91	42,20	45,77	44,41	44,45	48,0	41,75	45,04	44,03	42,00	36,44	48,33	41,80	36,71	35,44	45,51	44,77
Żywice /% wag./	1,00	0,95	1,50	3,10	2,00	1,83	1,66	2,66	1,79	2,50	2,50	2,26	2,32	1,97	2,80	3,00	2,50	2,66	2,66	2,66	3,16	4,33
Straty /% wag./	2,00	1,80	1,90	2,10	2,50	2,60	2,10	1,90	2,00	2,05	2,00	1,80	2,00	1,90	1,90	2,00	2,30	2,20	2,30	1,90	2,00	1,90

Tabela 8.

Wyniki analizy strukturalnej oznaczonej metodą wg ASTM
olejów eksploatowanych w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
oraz w pierwszym cyklu 468 ks /130 godz/

Oznaczenie	I cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji				I cykl 468 ks /130 godz/ eksplo- stacji oleju
Czas pracy oleju ks /godz/	0,54 /0,15/	108 /30/	216 /60/	360 /100/	468 /130/
1	2	3	4	5	6
Procentowa zawartość atomów węgla występujących w strukturze parafi- nowej % C _p	60,38	63,17	65,60	65,06	60,73
Procentowa zawartość atomów węgla występujących w strukturze nafte- nowej % C _N	36,53	33,03	32,56	32,92	34,18
Procentowa zawartość atomów węgla występujących w strukturze aroma- tycznej % C _A	3,09	3,80	1,84	2,02	5,09

Tabela 9.

Wyniki analizy strukturalnej oznaczonej metodą ndM
olejów eksploatowanych w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
oraz w pierwszym cyklu 468 ks /130 godz/

Oznaczenie	I cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji				I cykl 468 ks /130 godz/ eksploat.
Czas pracy oleju ks /godz/	0,54 /0,15	108 /30/	216 /60/	360 /100/	468 /130/
Współczynnik załamania światła n_D^{293}	1.4912	1,4913	1,4918	1,4920	1,4925
Gęstość właściwa d^{293} /g/cm ³ /	0,8967	0,8944	0,8968	0,8973	0,8971
Ciężar cząsteczkowy	461,0	489,5	480,0	453,0	444,0
Procentowa zawartość atomów węgla występu- jących w strukturze parafinowej % C _p	58,04	61,47	61,59	58,00	58,33
Procentowa zawartość atomów węgla występu- jących w strukturze naftenowej % C _N	37,42	32,92	33,26	36,40	34,90
Procentowa zawartość atomów węgla występu- jących w strukturze aromatycznej % C _A	4,54	5,61	5,15	5,60	6,77
Procentowa zawartość atomów węgla w struktu- rze pierścieniowej % C _a = % C _N + % C _A	41,96	38,53	38,41	42,00	41,71
Liczba pierścieni naf- tenowych w średniej cząsteczce R _N	2,66	2,49	2,62	2,55	2,41
Liczba pierścieni aroma- tycznych w średniej cząsteczce R _A	0,25	0,33	0,30	0,31	0,36
Całkowita liczba pierś- cieni w średniej cząsteczce R _T	2,91	2,82	2,92	2,86	2,77

Tabela 10.

Skład strukturalno-grupowy oleju eksploatowanego
w trzecim 1800 ks /500 godz/ cyklu pracy

czas pracy oleju ks /godz/	0,54 /0,15/	360 /100/	720 /200/	1080 /300/	1440 /400/	1800 /500/
I_o 725	83,5	79,0	82,8	82,8	79,0	79,0
I_{725}	54,0	50,0	52,5	52,5	48,5	49,5
d_{mm}	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
E_{725}	4,72	4,96	4,93	4,93	5,27	5,07
I_o 1610	83,0	75,5	87,8	75,8	67,8	69,0
I_{1610}	76,2	69,0	71,1	69,5	61,0	62,0
E_{1610}	0,85	0,97	2,28	0,94	1,16	1,16
% C_p	63,55	65,40	65,21	65,21	67,84	66,28
% C_A	9,11	10,36	23,95	9,97	12,25	12,31
% C_N	27,34	24,24	10,84	24,82	19,91	21,41

Tabela 11.

Charakterystyczne pasma absorpcji występujące w widmie IR eksploatowanego oleju silnikowego Superol 11WW.

Pasmo absorpcji cm ⁻¹	O p i s
1	2
720	drgania szkieletowe odpowiadające grupie $/CH_2/n \geq 4$; drgania deformacyjne grupy metylowej
770 - 760	drgania zginające $\geq C-H$ w aromatycznym typie podstawienia zawierającym cztery i trzy sąsiadujące atomy wodoru
820 - 810	drgania odpowiadające różnym formom $\geq CH$ występujące w nienasyconych związkach struktur alifatycznych oraz odpowiadające różnym typom podstawienia pierścienia aromatycznego
875 - 870	drgania zginające $\geq C-H$ w aromatycznym typie podstawienia zawierającym jeden atom wodoru
890	drgania $\geq C-H$ zginające alkenów dwupodstawionych
935	drgania pierścieniowe grupy $\geq CH_2$
960 - 950	drgania deformacyjne grupy $-COOH$
1010	drgania pierścieniowe grupy $\geq CH_2$ sąsiadującej z polarnymi grupami

1	2
1030	drgania zginające -O-H i rozciągające >C-O występujące w alkoholach pierwszorzędowych
1150 - 1135	drgania rozciągające >C-O . Występują w związkach trójpodstawnych symetrycznych i asymetrycznych, w alkoholach alifatycznych, estrach i ketonach
1165 - 1160	$\text{-C-/CH}_3/2$ drgania szkieletowe węglowodorów rozgałęzionych
1170	drgania walencyjne >C-O występujące w grupie $\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}$ eterów alifatycznych; drgania szkieletowe połączeń $\text{C-/CH}_3/2$
1180	drgania zginające -O-H i rozciągające >C-O występujące w drugorzędowych alkoholach
1220	drgania -O-H zginające i >C-O rozciągające w trzeciorzędowych alkoholach
1350 - 1300	pasmo spowodowane drganiami grupy >C-O w różnych strukturach walencyjnych
1378	drgania grupy -CH_3 odpowiadające końcowym grupom pierścieni alifatycznych
1470	drgania grupy CH_3 występującej w strukturze $\text{CH}_3\text{-O-}$; drgania grupy -CH_3 i -CH_2 w alkanach zawierających atomy tlenu
1615	drgania >C-O ketonów aromatycznych
1720 - 1700 - 1615	drgania grupy >C-O występującej w ketonach, złożonych eterach oraz w kwasach aromatycznych; drgania deformacyjne >CH węglowodorów
1740	drgania walencyjne grupy >C-O występującej w złożonych eterach

1	2
1865	drgania rozciągające >C=O występujące w bezwodnikach pierścieniowych pięciocząłonych
2170	drgania $\text{>C}\equiv\text{C}<$ rozciągające występujące w alkinach
2230 - 2220	drgania $\text{>C}\equiv\text{C}<$ wiązań wielokrotnych występujące w dwupodstawionych alkinach
2680 - 2660	drgania rozciągające -O-H
2730 - 2720	drgania rozciągające >C-H
2890 - 2850	drgania rozciągające grup $\text{>CH, >CH}_2, \text{-CH}_3$
2926	drgania rozciągające >CH_3 występujące w cykloheksanach naftenowych; drgania rozciągające -CH_3 układu $\text{CH}_3\text{-C}\equiv$
2957	drgania grupy >CH_2 charakterystyczne dla cyklopentanów naftenowych; drgania rozciągające -CH_3
2980 - 2900	drgania rozciągające grup >CH i -CH_3
3180	-O-H drgania rozciągające występujące w związkach chelatowych
3380	-OH- drgania rozciągające występujące w alkoholach i fenolach z jednym mostkiem wodorowym
3600 - 3320	drgania -O-H rozciągające niezasocjowanej grupy OH oraz zasocjowanej polimerycznie. Występują w alkoholach i fenolach.

Wyniki oznaczeń zawartości grup metylowych

[illegible]

Tabela 13. Wyniki oznaczeń zawartości grup metylowych w izolowanych izopropylowych i izolowanych metylowych rozgałęzieniach łańcucha

Oznaczenie	I cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji				I cykl 468 ks /130 godz/ eksploata.	Trzeci cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji					
czas pracy oleju ks /godz/	0,54 /0,15/	108 /30/	216 /60/	360 /100/	468 /130/	0,54 /0,15/	360 /100/	720 /200/	1080 /300/	1440 /400/	1800 /500/
d _{mm}	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
I _o 1156	81,4	74,0	66,2	66,0	66,0	86,0	79,8	82,5	83,8	75,0	75,0
I ₁₁₅₆	80,0	73,2	65,0	65,2	65,2	85,0	80,5	81,8	83,0	73,6	74,0
a ₁₁₅₆	0,18	0,12	0,19	0,13	0,13	0,13	-0,09	0,09	0,10	0,21	0,14
I _o 1171	82,0	75,0	67,5	67,2	67,0	87,5	81,5	83,0	84,5	75,5	75,0
I ₁₁₇₁	80,4	74,2	66,0	66,0	65,4	85,5	79,6	81,6	83,0	74,0	74,0
a ₁₁₇₁	0,22	0,12	0,25	0,19	0,26	0,25	0,25	0,16	0,19	0,22	0,14
Zawartość /% wag/ grup metylowych w izolowanych izopro- pylowych rozgałęzie- niach łańcucha /C ₁ /	0,065	0,034	0,076	0,069	0,090	0,085	0,115	0,055	0,067	0,062	0,039
Zawartość /% wag/ grup metylowych w izolowanych mety- lowych rozgałęzie- niach łańcucha /C ₂ /	0,107	0,058	0,124	0,100	0,138	0,132	0,154	0,086	0,112	0,105	0,068

Tabela 14.

Wyniki oznaczeń w ultrafiolecie oleju eksploatowanego
w cyklach 360 ks /100 godz/ i 468 ks /130 godz/

Oznaczenie	I cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji oleju					I cykl 468 ks /130 godz/ eksploatacji oleju
Czas pracy oleju ks /godz/	0,54 /0,15/	108 /30/	216 /60/	360 /100/	468 /130/	
a_{200}	4,00	4,26	3,46	4,53	4,33	
a_{225}	9,60	10,00	10,40	9,93	10,66	
a_{230}	9,20	9,60	10,00	9,53	10,40	
a_{253}	3,33	3,66	4,00	3,80	4,16	
a_{260}	3,43	3,73	4,00	3,86	4,26	
a_{376}	0,1333	0,1266	0,2333	0,4333	0,4333	
Masa cząsteczkowa	461,0	489,5	480,0	453,0	444,0	
% wag. węglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych % M	1,9866	2,2196	1,1769	2,3028	1,8366	
% wag. węglowodorów aromatycznych dwupierścieniowych % D	5,4063	5,4727	6,1073	5,4340	5,8356	
% wag. węglowodorów aromatycznych trójpierścieniowych % T	2,9539	3,4210	3,6074	3,2852	3,5578	
% wag. węgla aromatycznych w strukturach naftenowych % C_n	1,3156	1,3583	1,4400	1,4481	1,5525	
% wag. węgla aromatycznych w strukturach fenantrenowych % C_f	0,4343	0,5846	0,1032	wartość ujemna	wartość ujemna	
% wag. węgla aromatycznych w strukturach antracenowych % C_a	0,3692	0,3507	0,6462	1,2002	1,2002	

Tabela 15.

Wyniki oznaczeń w ultrafiolecie oleju eksploatowanego
w cyklu 1800 ks /500 godz/

Oznaczenie	Trzeci cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji oleju					
Czas pracy oleju ks /godz/	0,54 /0,15/	360 /100/	720 /200/	1080 /300/	1440 /400/	1800 /500/
α_{200}	2,36	2,76	3,36	2,81	3,20	3,10
α_{225}	10,77	11,49	12,20	11,62	12,26	12,05
α_{230}	10,10	10,8	11,58	10,74	11,55	11,69
α_{253}	3,03	3,45	3,98	3,52	4,08	3,83
α_{260}	3,03	3,45	3,98	3,52	4,08	3,83
α_{376}	0,0587	0,1149	0,1493	0,1684	0,3836	0,3063
Masa cząsteczkowa	472,3	456,1	474,6	483,9	476,4	470,9
% wag. węglowodorów aroma- tycznych jednopierścienio- wych % M	0,2544	0,4471	0,8455	0,5165	0,5521	0,5929
% wag. węglowodorów aroma- tycznych dwupierścieniowych % D	6,2702	6,4343	7,1202	6,7717	7,1162	7,1647
% wag. węglowodorów aroma- tycznych trójpierścienio- wych % T	3,1020	2,9073	5,5057	3,1539	3,6206	3,3395
% wag. węgli aromatycznych w strukturach naftenowych % C _n	1,4612	1,5696	1,6684	1,5893	1,7479	1,7266
% wag. węgli aromatycznych w strukturach fenantrenowych % C _f	0,7606	0,5911	0,5804	0,3150	wartość ujemna	wartość ujemna
% wag. węgli aromatycznych w strukturach antracenowych % C _a	0,1625	0,3182	0,4135	0,4664	1,0625	0,8484

Tabela 16.

Zawartość metali w oleju eksploatowanym w cyklach 360 i 468 ks
/100 i 130 godz/

Oznaczenie	Czas pracy oleju ks /godz/	Fe	Al	Cr	Ni	Cu	Si
		mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
1	2	3	4	5	6	7	8
I cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/	0,0107	0,0011	0,0005	0,0004	0,0031	0,0009
	108 /30/	0,0366	0,0076	0,0052	0,0007	0,0125	0,0009
	216 /60/	0,055	0,0103	0,008	0,0009	0,0216	0,0029
	360 /100/	0,0283	0,0073	0,004	0,0007	0,0183	0,0029
II cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji	360 /100/	0,0111	0,0026	0,0015	0,0004	0,0115	0,0166
III cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/	0,0129	0,0016	0,0009	0,0004	0,0029	0,0009
	108 /30/	0,0316	0,0146	0,0063	0,0003	0,0208	0,0039
	216 /60/	0,030	0,0053	0,004	0,0006	0,0108	0,0019
	360 /100/	0,0441	0,0093	0,0079	0,0007	0,0116	0,0049
IV cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji	360 /100/	0,0725	0,0173	0,0156	0,0015	0,020	0,0029
V cykl 360 ks /100 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/	0,0230	0,0053	0,0030	0,0005	0,0046	0,0021
	108 /30/	0,0446	0,0240	0,0060	0,0007	0,0133	0,0088
	216 /60/	0,0266	0,0072	0,0032	0,0008	0,0106	0,0034
	360 /100/	0,0503	0,0176	0,0115	0,0012	0,0256	0,0070
I cykl 468 ks /130 godz/ eksploatacji	468 /130/	0,0293	0,0075	0,0039	0,0005	0,0150	0,0035
II cykl 468 ks /130 godz/ eksploatacji	468 /130/	0,0372	0,0100	0,0078	0,0008	0,0325	0,0044

Tabela 17. Zawartość metali w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

Cykl pracy oleju	Czas pracy oleju	Zn	Cr	Ni	Cu	Fe	Si	Al
	ks /godz/	10^{-3} mg/g	10^{-3} mg/g	10^{-3} mg/g	10^{-3} mg/g	10^{-3} mg/g	10^{-3} mg/g	10^{-3} mg/g
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cykl 900 ks /250 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/	783,3020	0,6332	0,3499	0,9032	7,4963	16,6660	3,3332
	360 /100/	778,3022	6,0930	0,5533	15,1660	32,5486	24,9990	10,8329
	/150/	838,2998	5,6197	0,6033	17,0493	34,5652	24,9990	13,3328
	900 /250/	793,3015	13,0994	1,2099	31,9320	59,8642	34,3320	14,1662
I cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/	1283,2820	3,2032	0,7599	5,8064	74,4136	41,6650	9,9996
	360 /100/	769,9692	7,9663	0,7966	15,1327	43,5482	19,9992	14,9994
	720 /200/	649,9740	5,9930	0,7033	10,7329	37,3485	16,6660	13,3328
	1080 /300/	839,9664	20,2325	0,8966	26,4656	64,0974	4,1665	19,1659
	1440 /400/	695,8055	5,9030	0,6666	21,8491	58,8309	3,9998	18,3326
	1800 /500/	829,9668	4,3031	0,6833	22,6324	55,7311	3,9998	22,4991

1	2	3	4	5	6	7	8	9
II cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15/	649,9740	0,6133	0,3433	1,9832	17,7482	3,6665	3,3332
	360 /100/	829,9668	1,6965	0,4999	5,9997	17,9659	4,1665	7,4997
	720 /200/	734,9706	1,3499	0,3966	6,8130	19,8658	3,3332	7,4997
	1080 /300/	646,6408	7,2130	0,6133	18,6159	38,1984	3,9998	21,9991
	1440 /400/	599,9760	6,6064	0,7366	21,6991	37,8984	4,1665	19,9992
	1800 /500/	626,6416	3,7098	0,6033	16,6160	25,3656	3,3332	14,1661
III cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji	0,54 /0,15	541,6450	0,8499	0,3733	2,2865	12,1661	4,1665	4,1665
	360 /100/	519,9792	6,0230	0,6566	13,4327	34,8486	3,9998	19,9992
	720 /200/	609,9756	5,1764	0,6499	18,3659	30,8654	3,8331	17,4993
	1080 /300/	599,9760	5,5631	0,5699	16,2660	26,0989	4,1665	14,9994
	1440 /400/	643,3076	7,5263	0,8033	24,9990	37,3985	4,1665	20,8325
	1800 /500/	663,3068	18,8526	1,0066	33,3320	61,0975	4,3331	36,6652

Tabela 18.

Wyniki analiz wkładów filtracyjnych

Oznaczenie	I cykl 360 ks /100 godz/ eksploata- cji oleju	II cykl 360 ks /100 godz/ eksploata- cji oleju	III cykl 360 ks /100 godz/ eksploata- cji oleju	IV cykl 360 ks /100 godz/ eksploata- cji oleju	V cykl 360 ks /100 godz/ eksploata- cji oleju	I cykl 468 ks 130 godz/ eksploata- cji oleju	II cykl 468 ks /130 godz/ eksploata- cji oleju
Okres eksploatacji wkładu filtracyjnego ks /godz/	360 /100/	360 /100/	360 /100/	360 /100/	360 /100/	468 /130/	468 /130/
Zawartość stałych - ciał obcych %	0,021	0,103	2,640	0,040	0,080	0,090	0,070
Zawartość części mineralnych %	2,37	1,85	1,18	1,62	1,27	4,52	3,64
Zawartość żywic %	4,49	9,69	10,05	4,10	2,80	1,10	2,95

Tabela 19.

Wyniki analiz wkładów filtracyjnych

Oznaczenie	Okres eksploatacji wkładu filtracyjnego ks /godz/	Zawartość stałych ciał obcych %	Zawartość części mineralnych %	Zawartość żywic %
Cykl 900 ks /250 godz/ eksploatacji oleju	540-720 /150-200/	0,0632	1,03	1,77
	720-900 /200-250/	0,2129	1,02	3,00
I cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji oleju	0-360 /0-100/	0,1970	0,92	2,70
	540-900 /150-250/	0,4032	3,07	2,14
	900-1260 /250-350/	0,1577	1,34	3,99
II cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji oleju	0-360 /0-100/	0,1172	0,55	1,98
	360-720 /100-200/	0,0885	0,55	1,89
	720-1080 /200-300/	0,4944	2,10	3,50
	1080-1440 /300-400/	0,0512	2,84	3,77
	1440-1800 /400-500/	0,0496	1,12	3,96
III cykl 1800 ks /500 godz/ eksploatacji oleju	0-360 /0-100/	0,1061	0,62	2,92
	360-720 /100-200/	0,0364	3,92	6,89
	1080-1440 /300-400/	0,0686	2,95	3,13
	1440-1800 /400-500/	0,0512	3,37	3,37

Tabela 20. Wyniki oznaczeń własności oleju eksploatowanego w cyklach 1800 ks /500 godz/,
którymi posłużono się przy wyznaczaniu liniowych równań regresji.

Czynnik mieszany	I cykl 1800 ks /500 godz/						II cykl 1800 ks /500 godz/						III cykl 1800 ks /500 godz/					
Czas pracy oleju /godz/	0,15	100	200	300	400	500	0,15	100	200	300	400	500	0,15	100	200	300	400	500
Zawartość koksu /%/	0,88	1,53	1,42	1,85	1,79	1,83	0,91	1,24	1,37	1,44	1,19	1,03	0,65	1,05	1,12	1,22	1,53	1,51
Zawartość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w benzynie /%/	0,0842	0,1589	0,0913	0,1233	0,3210	0,5291	0,1192	0,1148	0,1301	0,3772	0,7541	1,4280	0,1790	0,9798	1,5513	0,6974	0,7435	0,6076
Zawartość szlamów strącalnych /%/	0,1000	0,1348	0,2000	0,3800	0,2058	0,2510	0,0971	0,1038	0,1378	0,3674	0,5440	0,1647	0,0876	0,1576	0,1562	0,1784	0,2426	0,2510
Zawartość szlamów całkowitych /%/	0,9552	0,9940	1,1515	1,9348	1,7005	0,8830	0,8272	1,2600	2,1868	2,1593	2,5900	1,5642	0,1206	0,6059	1,0467	1,1706	1,7657	1,4294
Zawartość metali 10^{-3} mg/g	1419,1297	872,4116	734,7505	974,9910	805,3875	939,8156	677,6627	866,8950	774,2288	737,2803	691,0822	693,4356	565,6638	598,5391	686,3656	667,6398	739,0337	820,5938
Wskaźnik lepkości	90,6	85,0	81,1	88,4	87,6	89,9	93,5	87,6	89,5	88,5	81,5	98,6	103,8	95,3	95,1	96,3	96,0	95,4
Zawartość popiołu /%/	0,67	0,69	0,83	0,79	0,79	0,76	0,70	0,68	0,64	0,74	0,60	0,62	0,53	0,61	0,63	0,62	0,68	0,68
Stabilność termooksydacyjna /min/	46,0	44,4	48,8	58,0	40,0	30,0	50,0	38,0	42,0	47,0	48,0	45,0	38,5	36,5	34,0	42,0	38,0	37,0
Liczba zasadowa mg KOH/g	4,20	2,78	3,39	3,33	3,08	3,81	2,97	3,37	3,15	3,56	3,07	3,15	3,86	3,21	2,96	3,32	3,15	3,40

Tabela 21. Zestawienie wartości wyestymowanych z równań /4/ i /5/, oraz wartości popiołu siarczanowego i lepkości w 373 K /100 °C/ otrzymanych doświadczalnie.

Numer doświadczenia	Wartość popio- łu siarczano- wego wyznaczo- na doświadczal- nie	Wartość popio- łu siarczano- wego wyestymo- wana z równa- nia /3/	Wartość popio- łu siarczano- wego wyestymo- wana z równa- nia /7/	Wartość lepko- ści w 100 °C wyznaczona doświadczalnie	Wartość lepko- ści w 100 °C wyestymowana z równania /4/	Wartość lepko- ści w 100 °C wyestymowana z równania /8/
1	2	3	4	5	6	7
1	0,67	0,6605	0,6609	11,05	11,0205	10,8578
2	0,69	0,7457	0,7432	11,40	10,5536	10,5004
3	0,83	0,7157	0,7137	10,24	10,3571	10,4570
4	0,79	0,7920	0,7944	10,55	10,6201	10,6423
5	0,79	0,7640	0,7635	10,54	10,5058	10,4912
6	0,76	0,7737	0,7641	10,76	10,5078	10,4410
7	0,70	0,6322	0,6317	11,35	11,0058	11,0623
8	0,68	0,6919	0,6932	10,56	10,6529	11,6137
9	0,64	0,6975	0,7053	10,57	10,5354	10,5241
10	0,74	0,6968	0,7025	10,40	10,4757	10,5525
11	0,60	0,6294	0,6378	9,94	9,7719	9,82036

1	2	3	4	5	6	7
12	0,62	0,5827	0,5828	10,57	10,6041	10,6183
13	0,53	0,5846	0,5781	11,19	11,1880	11,2641
14	0,61	0,6240	0,6216	10,70	10,8473	10,8729
15	0,63	0,6137	0,6149	10,82	10,8298	10,7902
16	0,62	0,6523	0,6504	10,64	10,6917	10,7219
17	0,68	0,7001	0,7014	10,90	10,7326	10,7191
18	0,68	0,7029	0,6989	10,33	10,6094	10,5692

Tabela 22. Wartości czynników aproksymowanych
do założonych okresów eksploatacji.

t	600	700	800	900	1000
$\hat{y}_2$	1,7190	1,8366	1,9539	2,0712	2,1888
$\hat{y}_3$	0,8999	1,0144	1,1289	1,2434	1,3588
$\hat{y}_6$	0,7536	0,7425	0,7314	0,7203	0,7092
$\hat{y}_2'$	90,6203	90,4213	90,2223	90,0233	89,8153
$\hat{y}_3'$	0,7183	0,7280	0,7397	0,7503	0,7610
y	0,7182	0,7289	0,7462	0,7502	0,7611
y'	10,2880	10,1864	10,0877	9,9698	9,8862

t - czas eksploatacji /godz/

$\hat{y}_2$ - zawartość koksu /%/

$\hat{y}_3$ - zawartość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w benzenie /%/

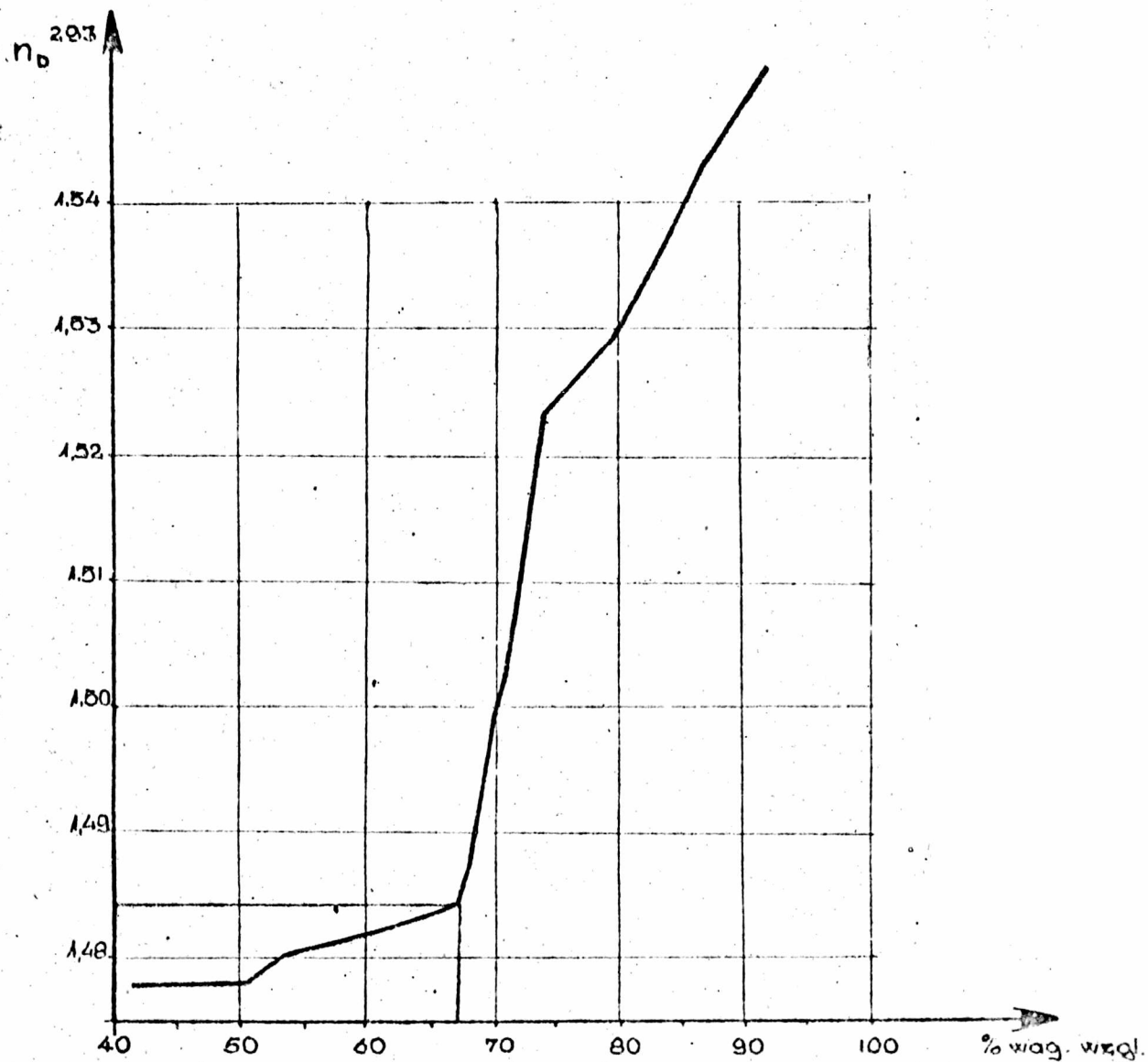
$\hat{y}_6$ - zawartość zanieczyszczeń metalicznych /mg/g/

$\hat{y}_2'$ - wartość wskaźnika lepkości

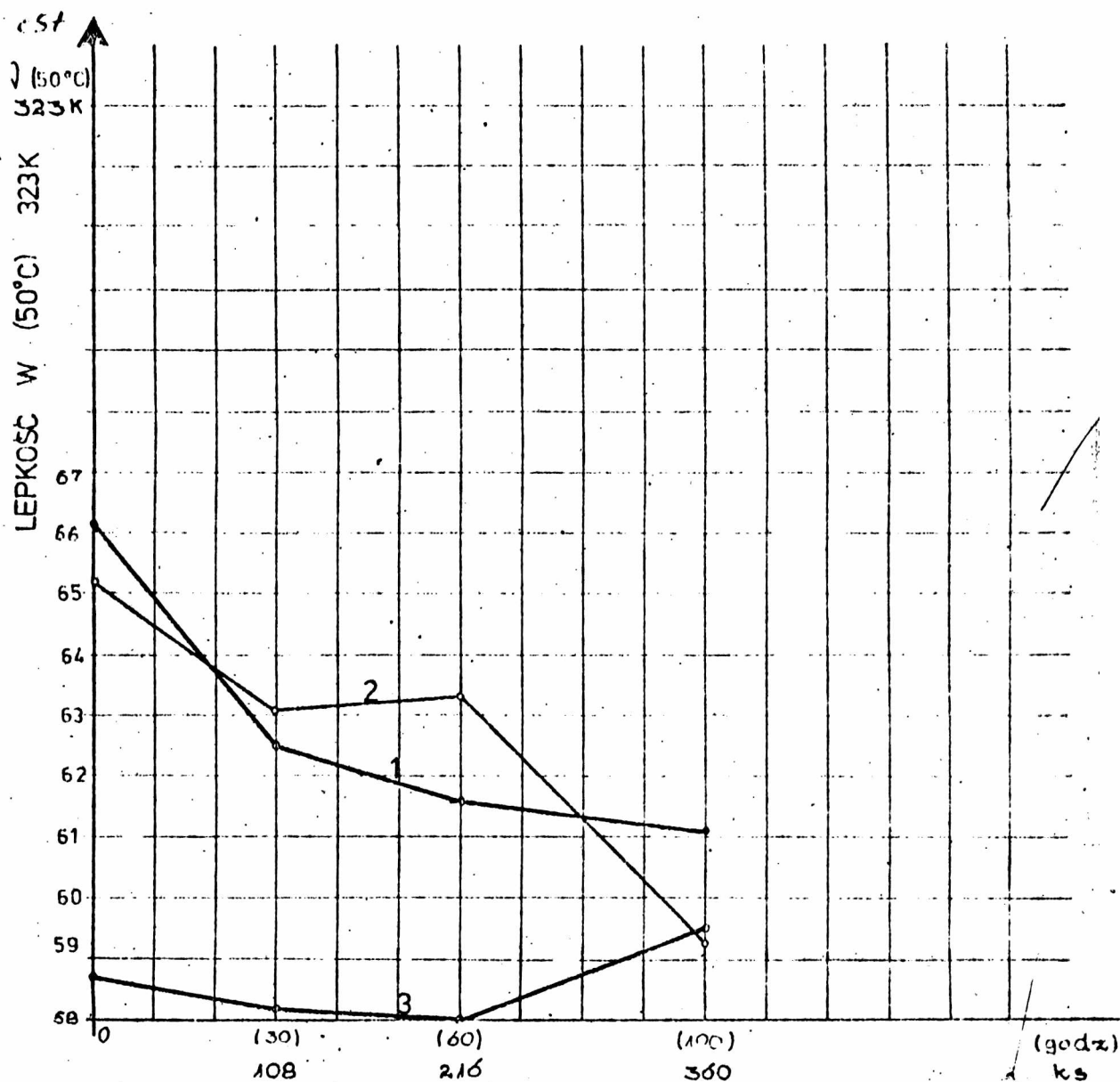
$\hat{y}_3'$ - zawartość popiołu siarczanowego /%/

y - zawartość popiołu siarczanowego wyestymowana
z równania /8/ /%/

y' - wartość lepkości oleju wyznaczona w 373 K /100 °C/
wyestymowana z równania /9/ /cSt/

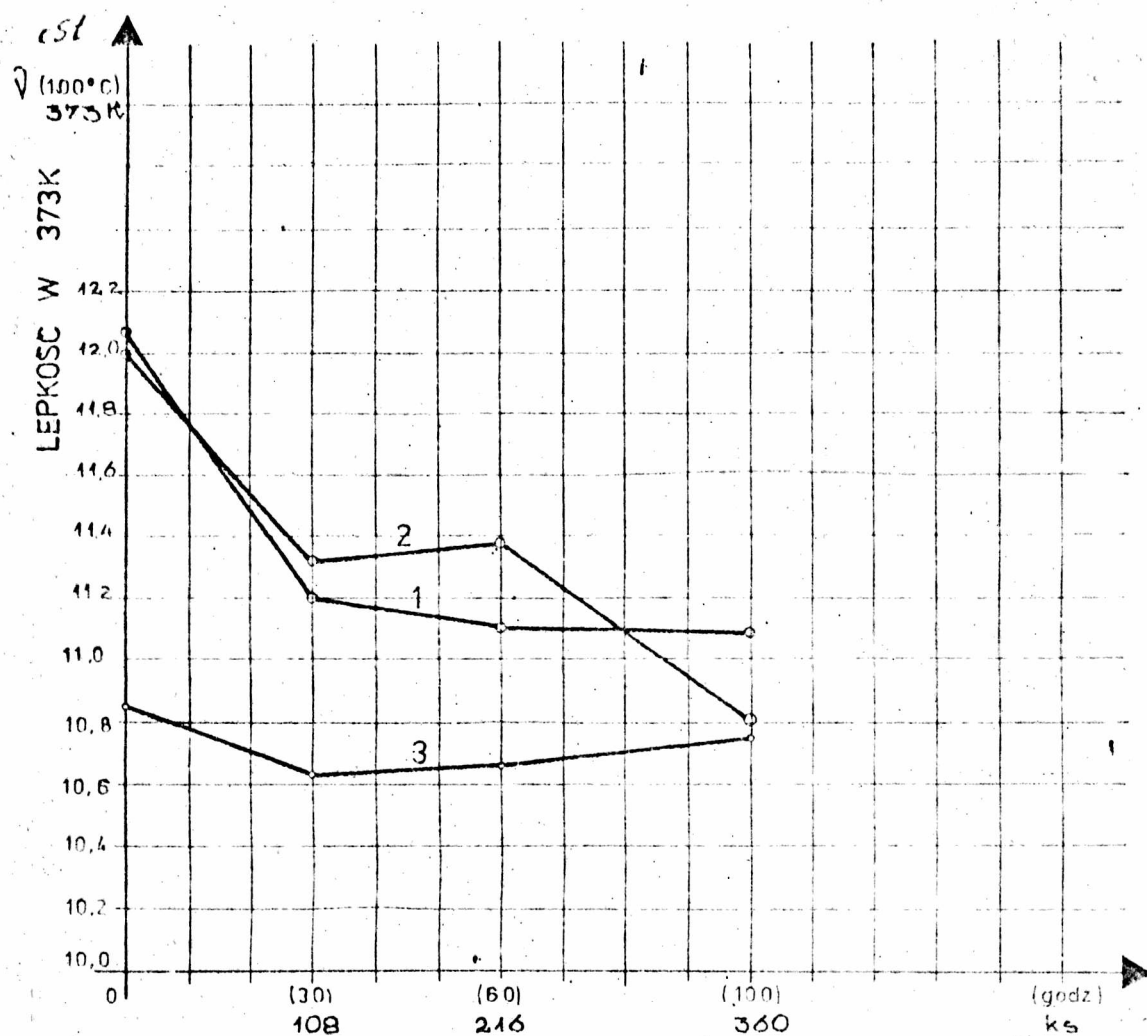


Wykres 1. Zależność współczynnika załamania światła n_D^{293} od względnego udziału wagowego poszczególnych frakcji dla oleju handlowego Superol 11WW.



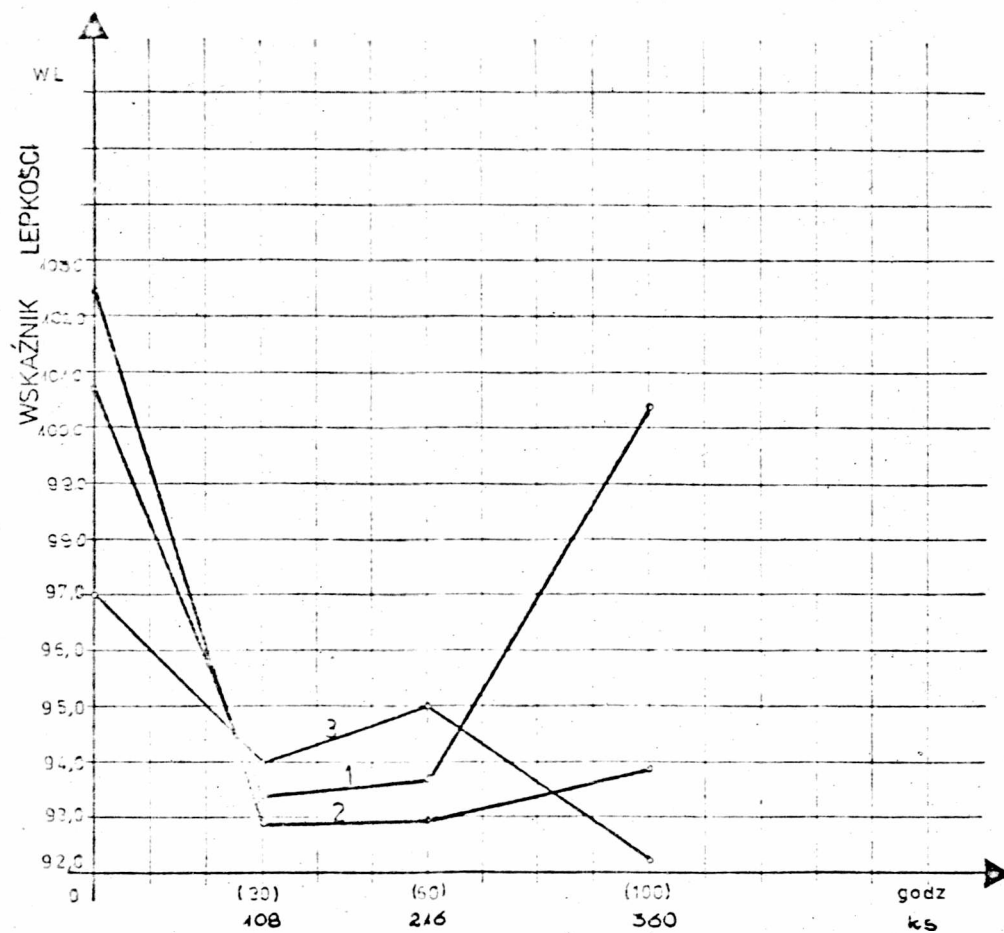
Wykres 2. Zmiany lepkości w 323 K / 50 °C/ w czasie eksploatacji oleju w cyklach 360 ks /100 godz/

- 1 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
- 2 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatowany w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



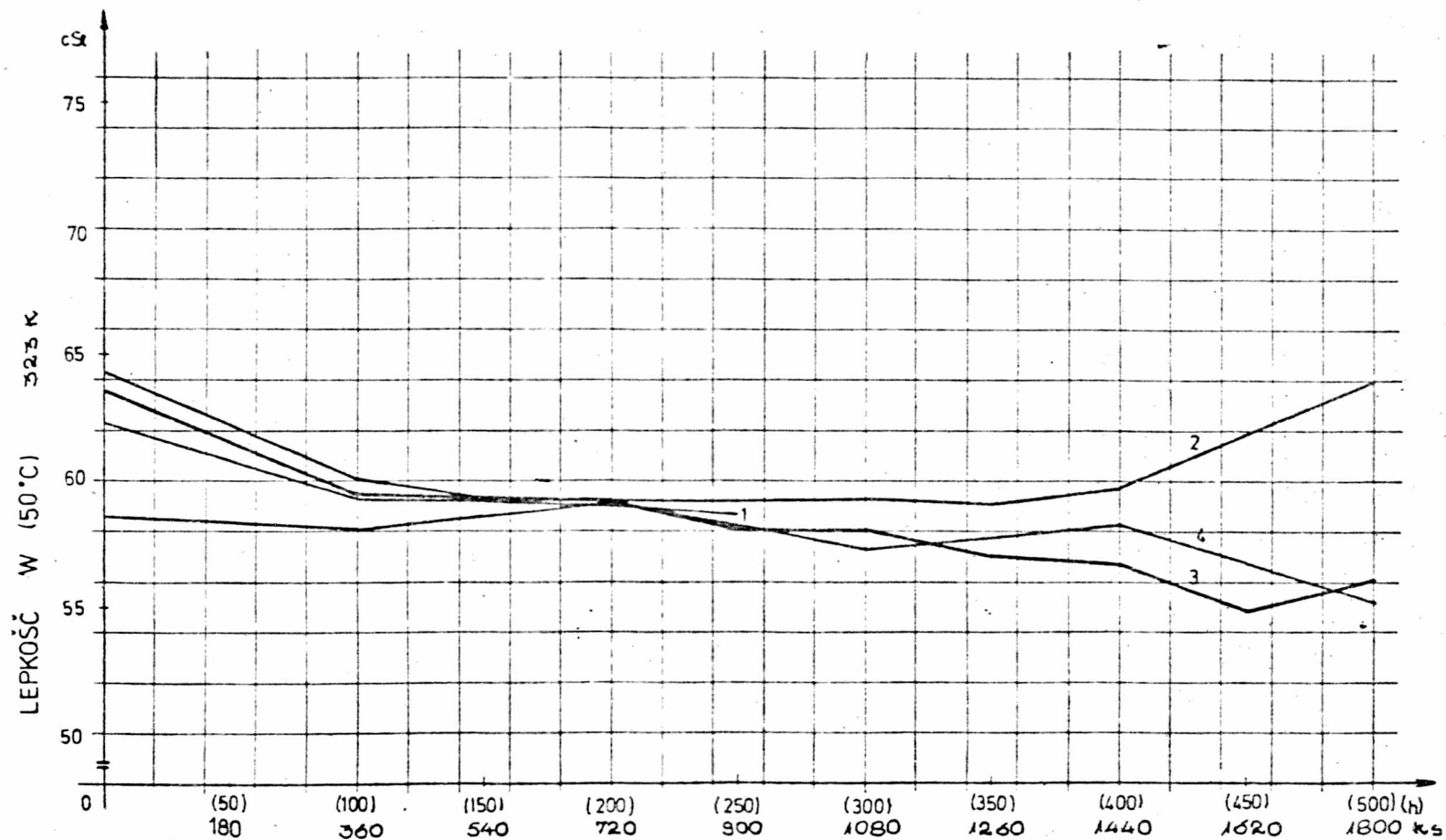
Wykres 3. Zmiany lepkości w 373 K /100 °C/ w czasie eksploatacji oleju w cyklach 360 ks /100 godz/.

- 1 - olej eksploatawany w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
- 2 - olej eksploatawany w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatawany w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



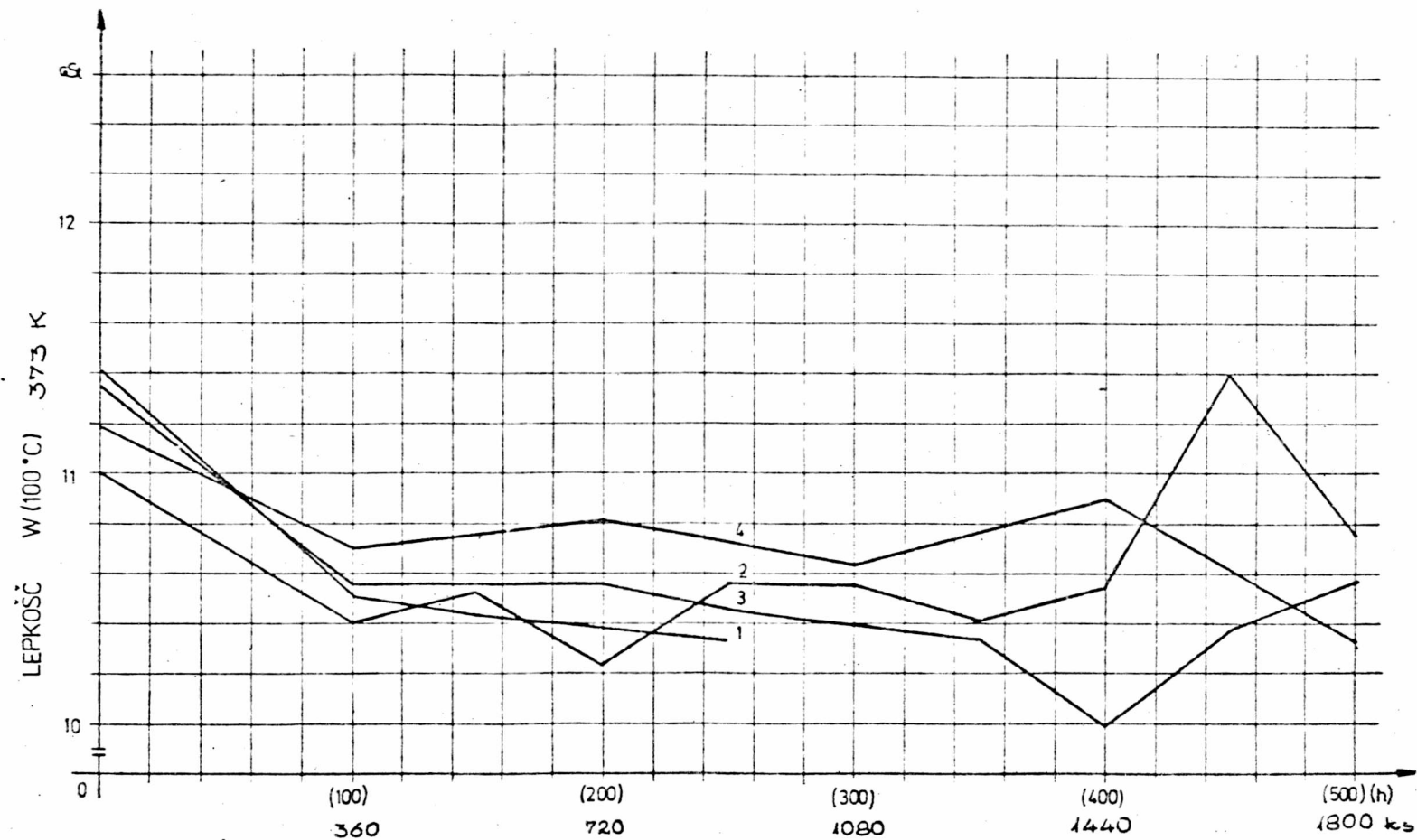
Wykres 4. Zmiany wskaźników lepkości olejów eksploatacyjnych w cyklach 360 ks / 100 godz/

- 1 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 360 ks / 100 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 360 ks / 100 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w piątym cyklu 360 ks / 100 godz/



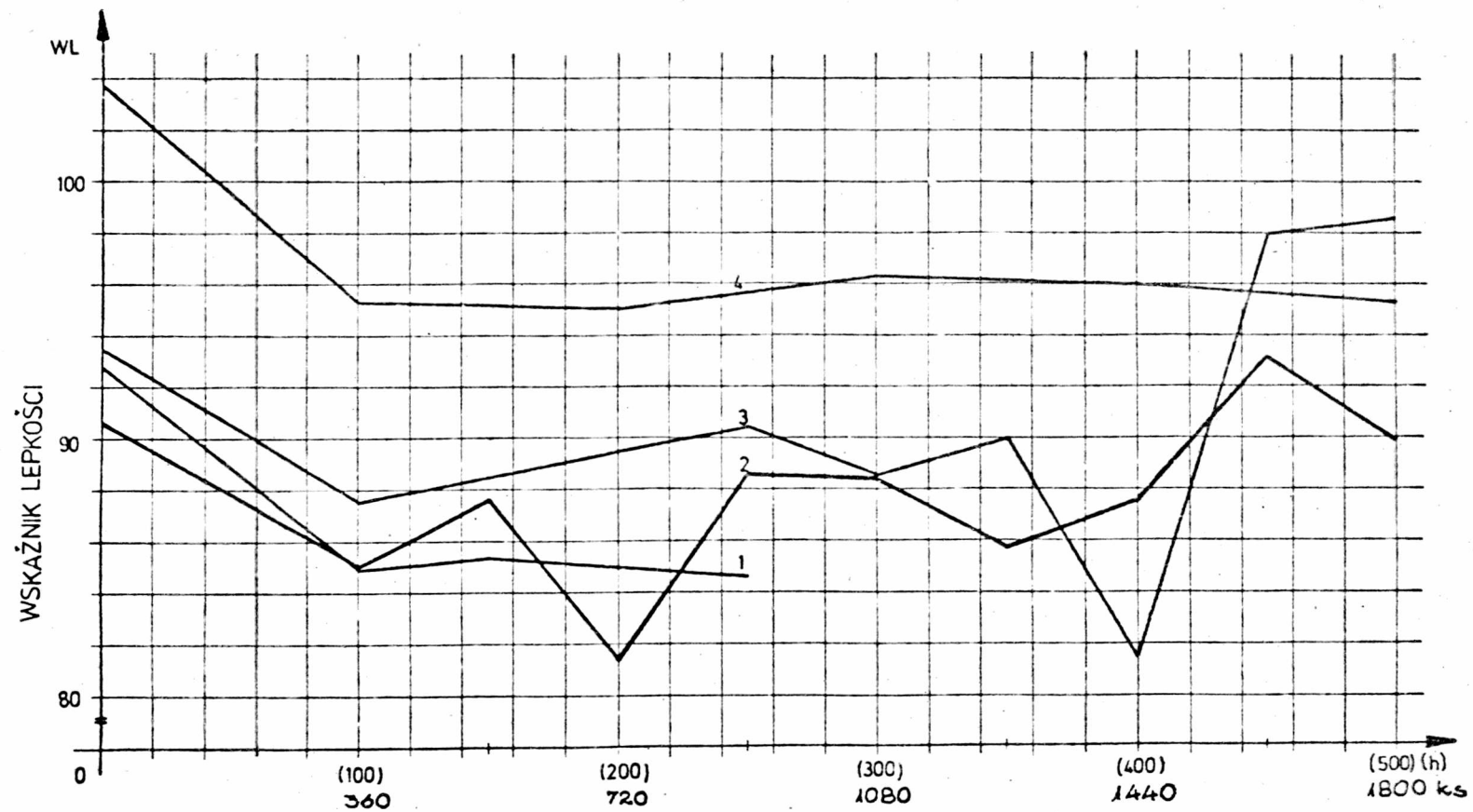
Wykres 5. Zmiany lepkości w 323 / 50 °C/ w czasie eksploatacji oleju
w cyklach 900 ks i 1800 ks / 250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks / 250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks / 500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 ks / 500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks / 500 godz/



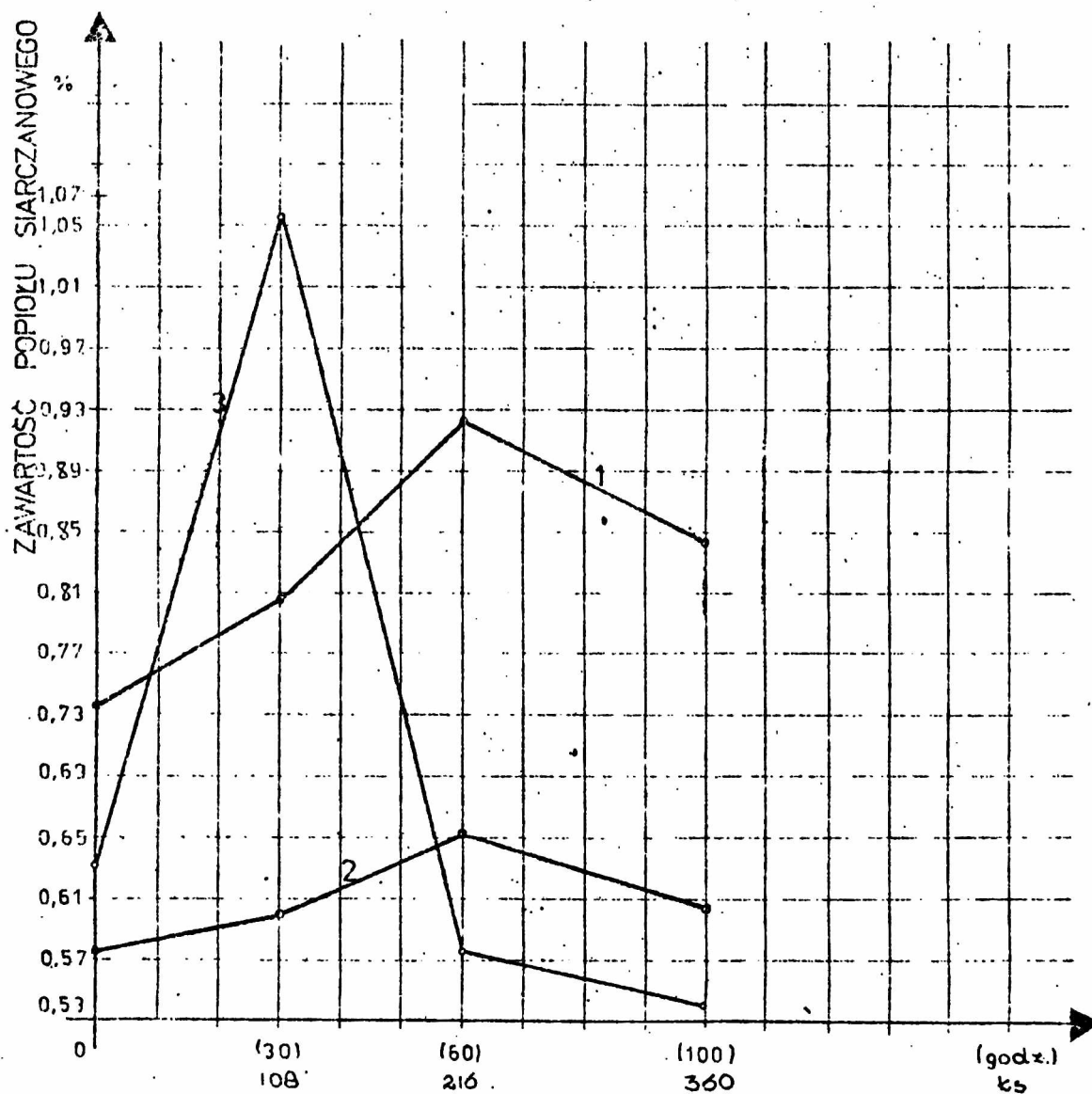
Wykres 6. Zmiany lepkości w 373 K /100 °C/ w czasie eksploatacji oleju w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



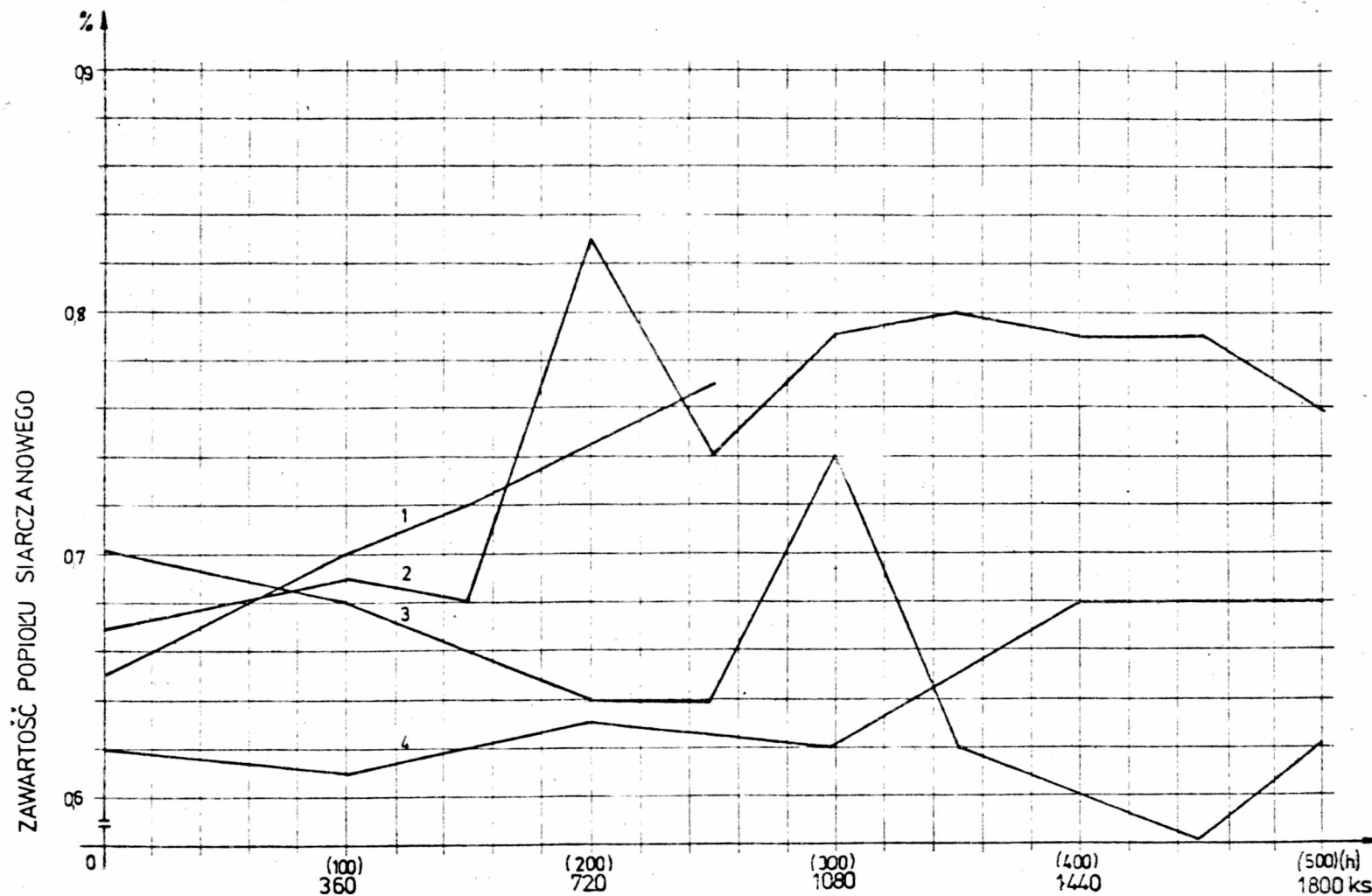
Wykres 7. Zmiany wskaźników lepkości olejów eksploatacyjnych
w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



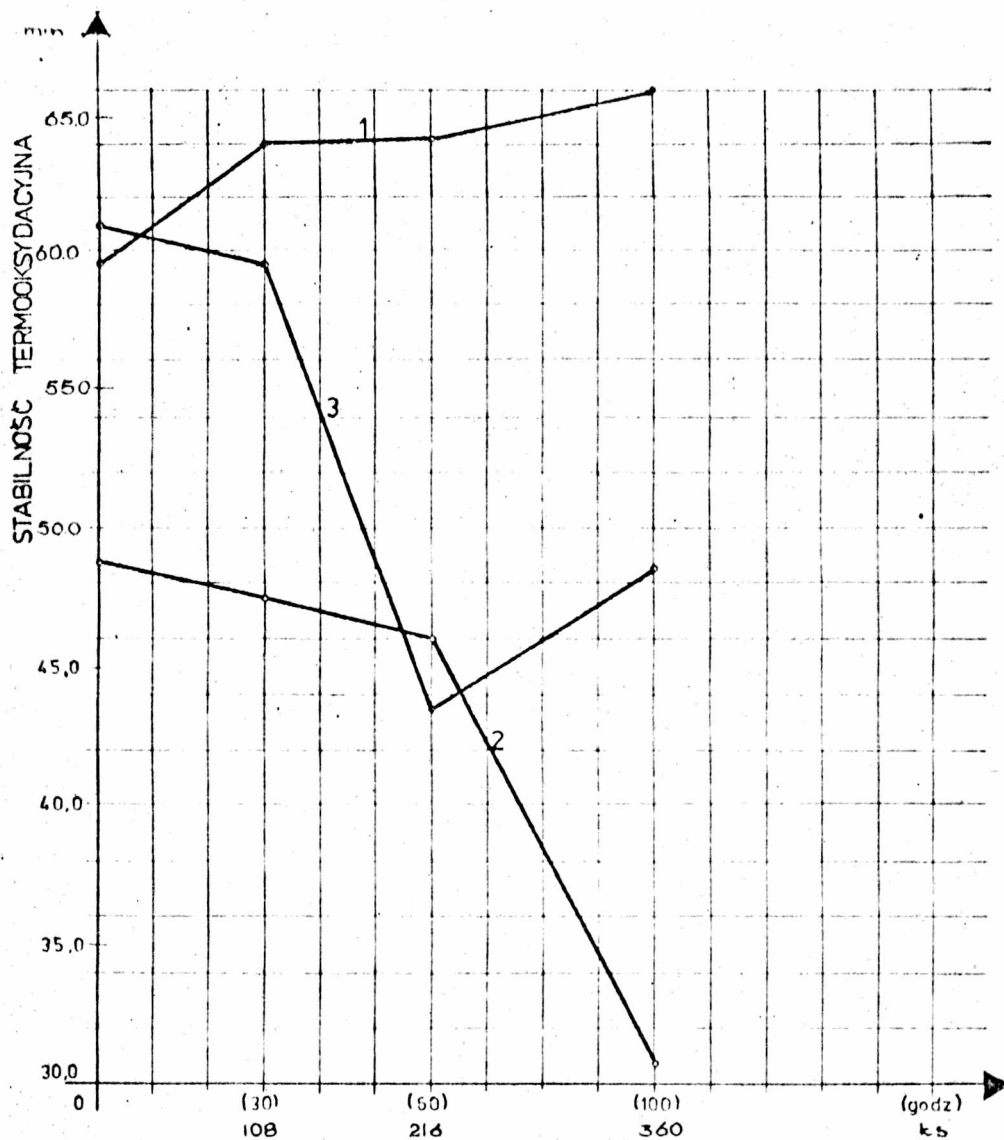
Wykres 8. Zmiany zawartości popiołu siarczanowego w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks /100 godz/

- 1 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
- 2 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatowany w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



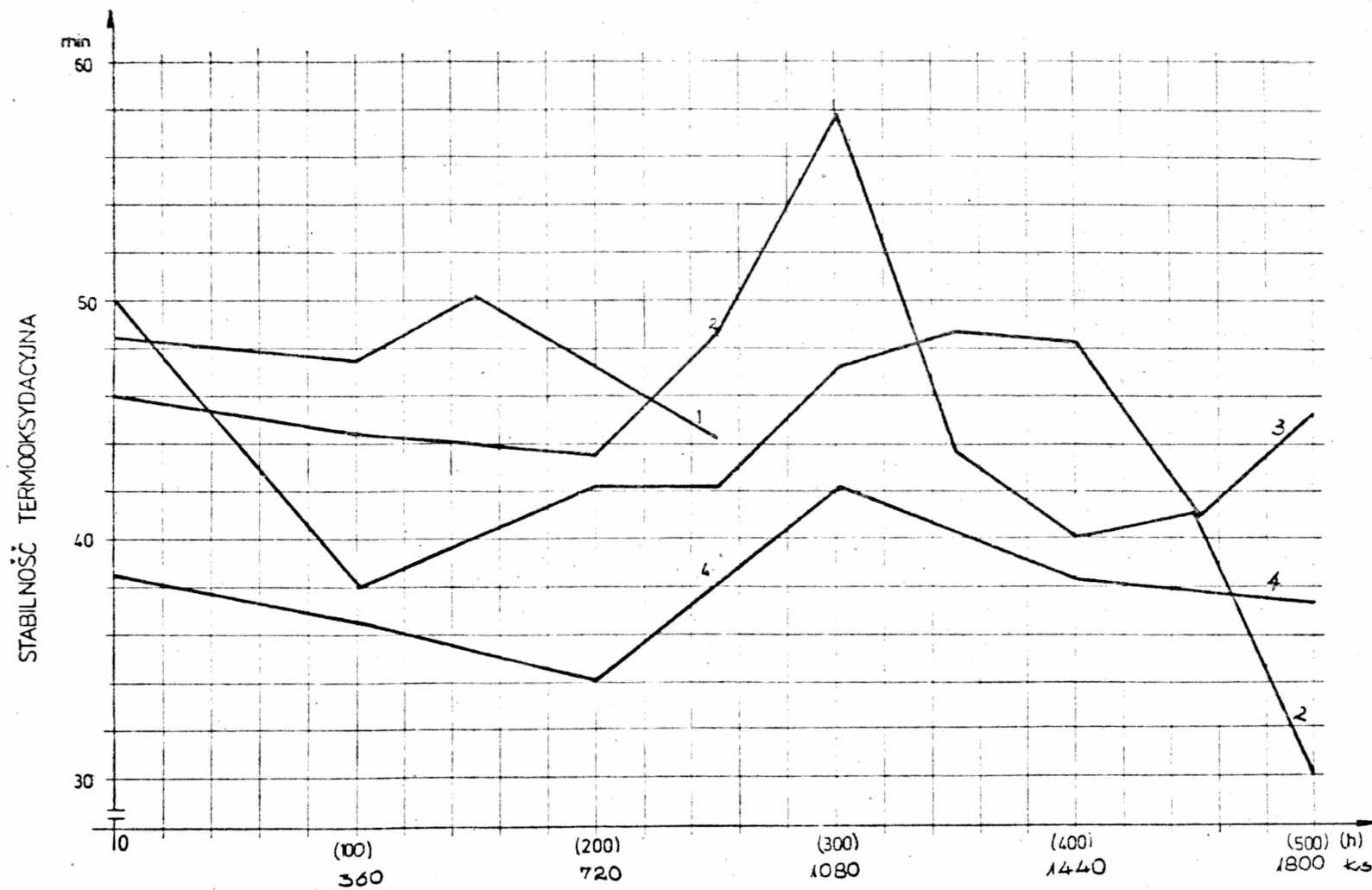
Wykres 9. Zmiany zawartości popiołu siarczanowego w oleju eksploatacyjnym w cyklach 900 ks i 1800 ks / 250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks / 250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks / 500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks / 500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks / 500 godz/



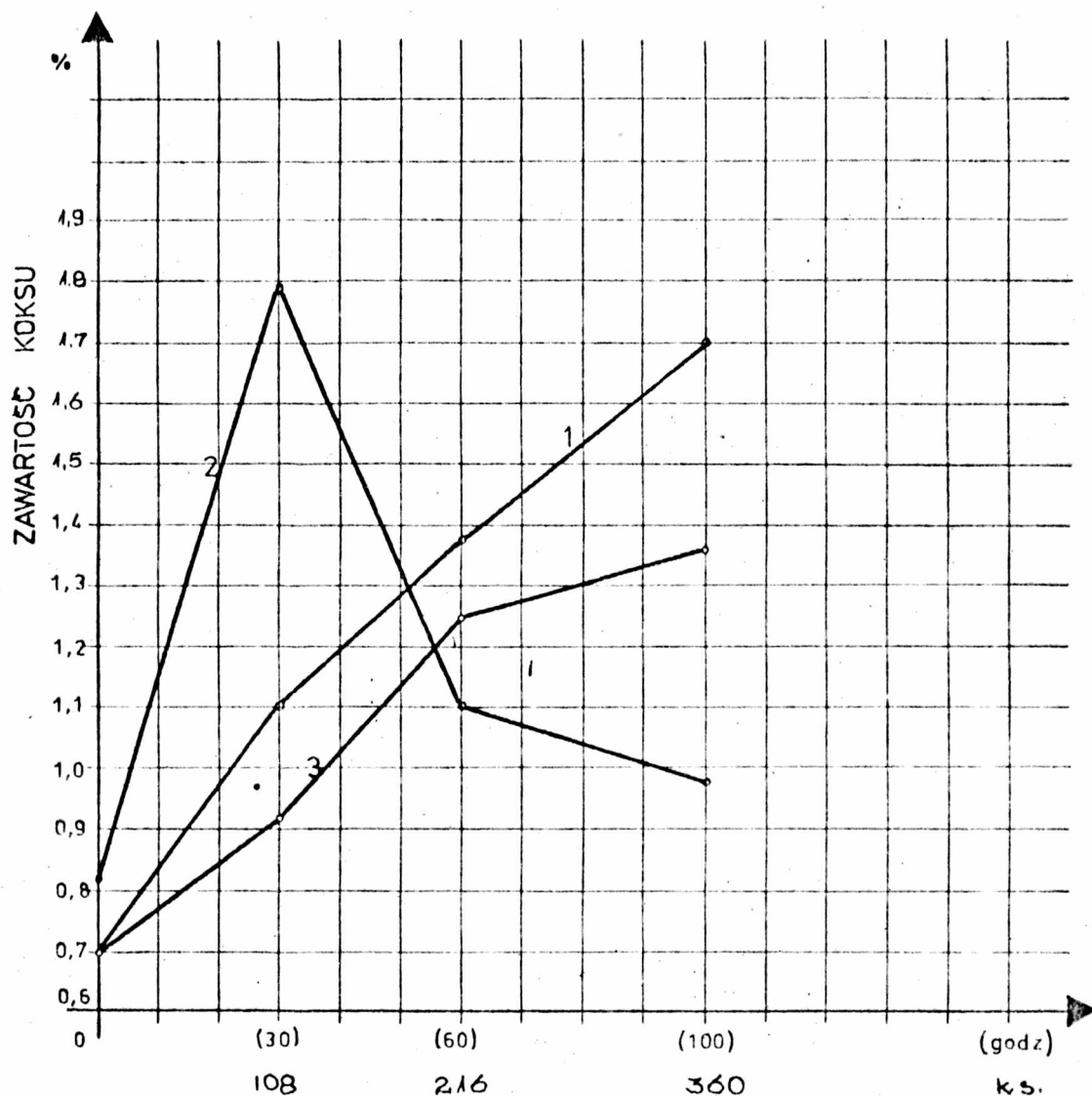
Wykres 10. Zmiany zawartości stabilności termooksydacyjnej w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ks /100 godz/

- 1 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
- 2 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatowany w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



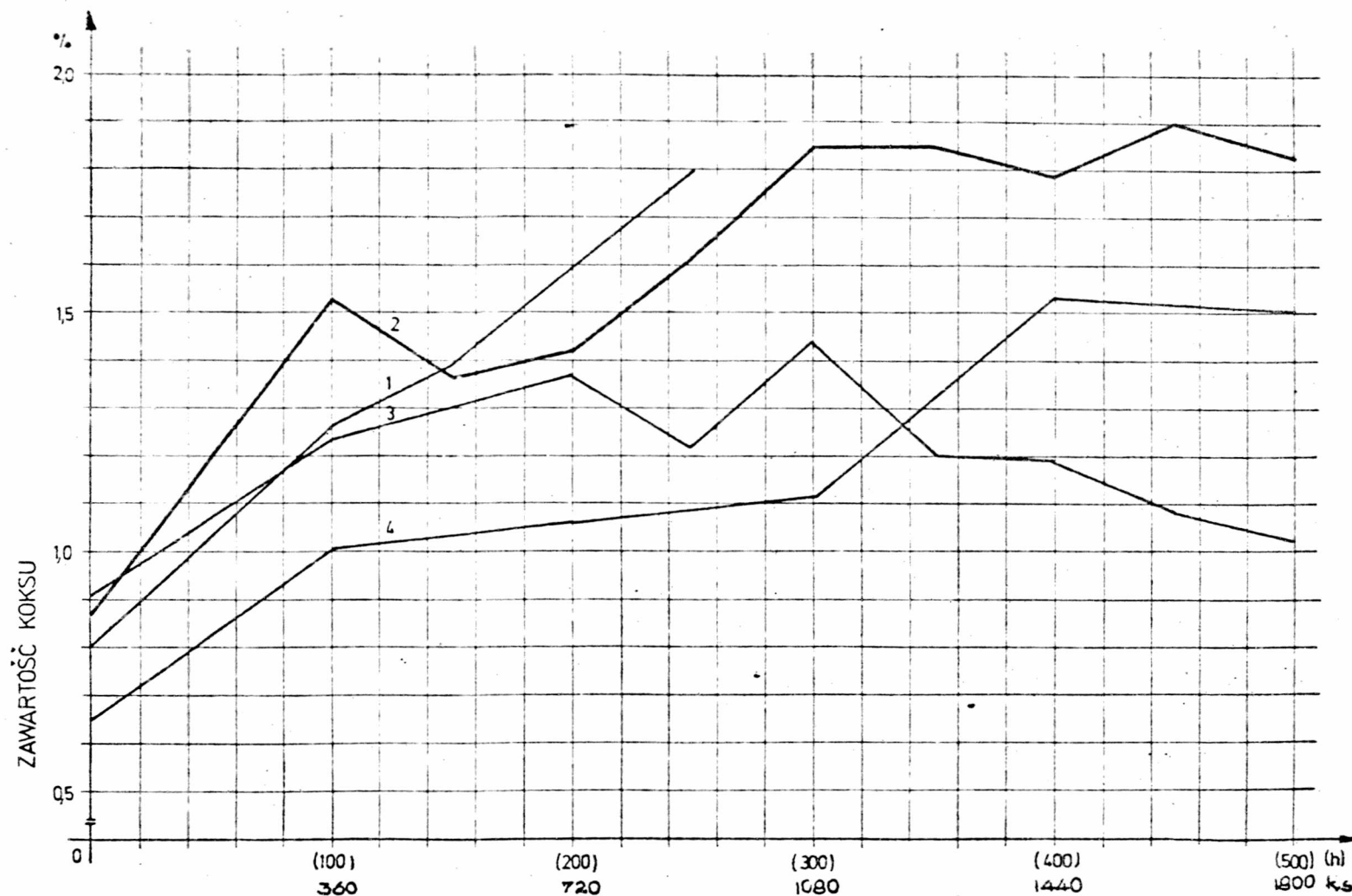
Wykres .11. Zmiany zawartości stabilności termooksydacyjnej w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



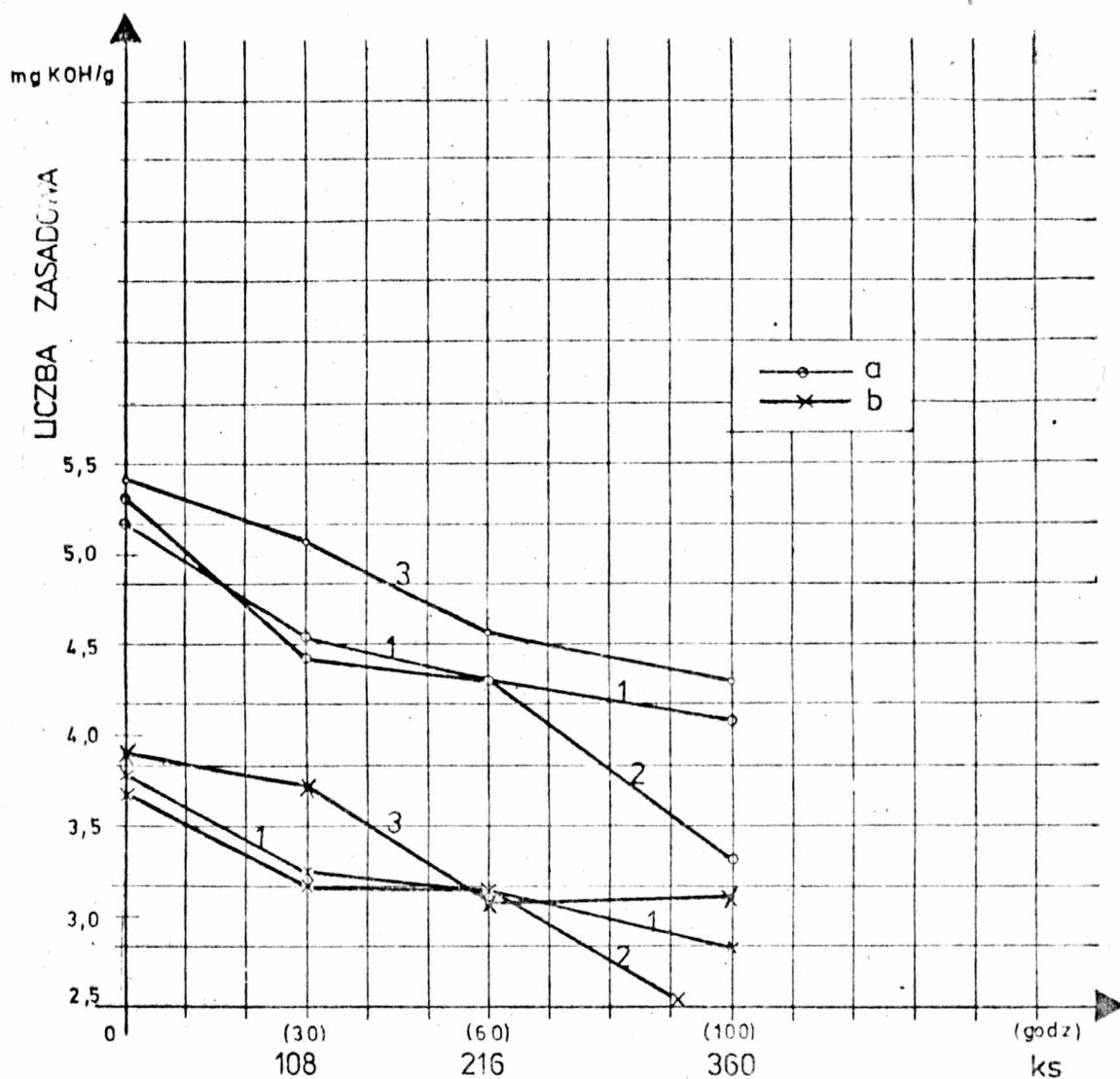
Wykres 12. Zmiany zawartości koksu w oleju eksploatowanym
w cyklach 360 ks /100 godz/

- 1 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
- 2 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatowany w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



Wykres 13. Zmiany zawartości koksu w oleju eksploatacyjnym
w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



Wykres 14. Zmiany zawartości liczby zasadowej w oleju eksploatacyjnym w cyklach 360 ks /100 godz/

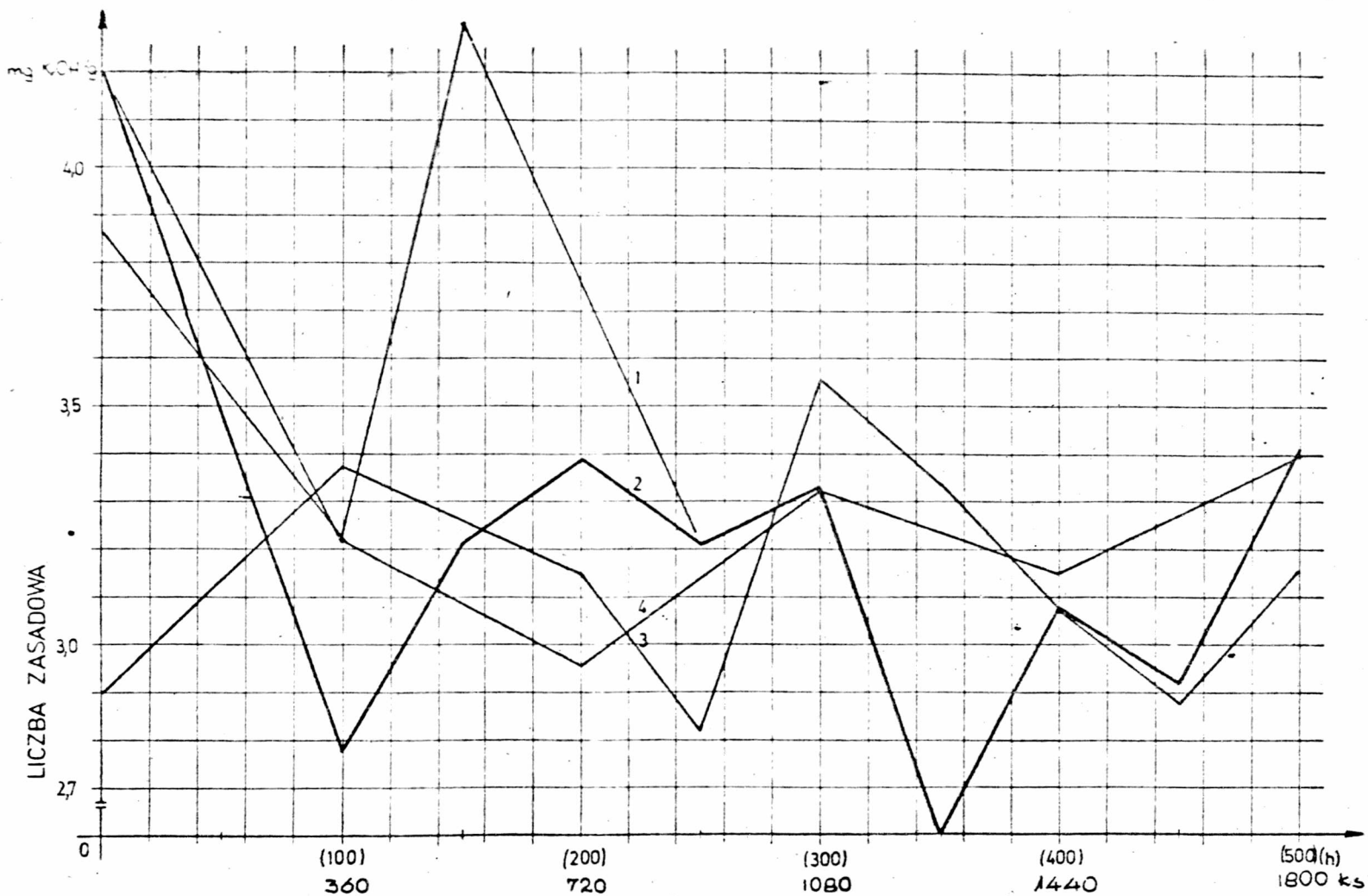
a/ przed utlenieniem

b/ po utlenieniu

1 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/

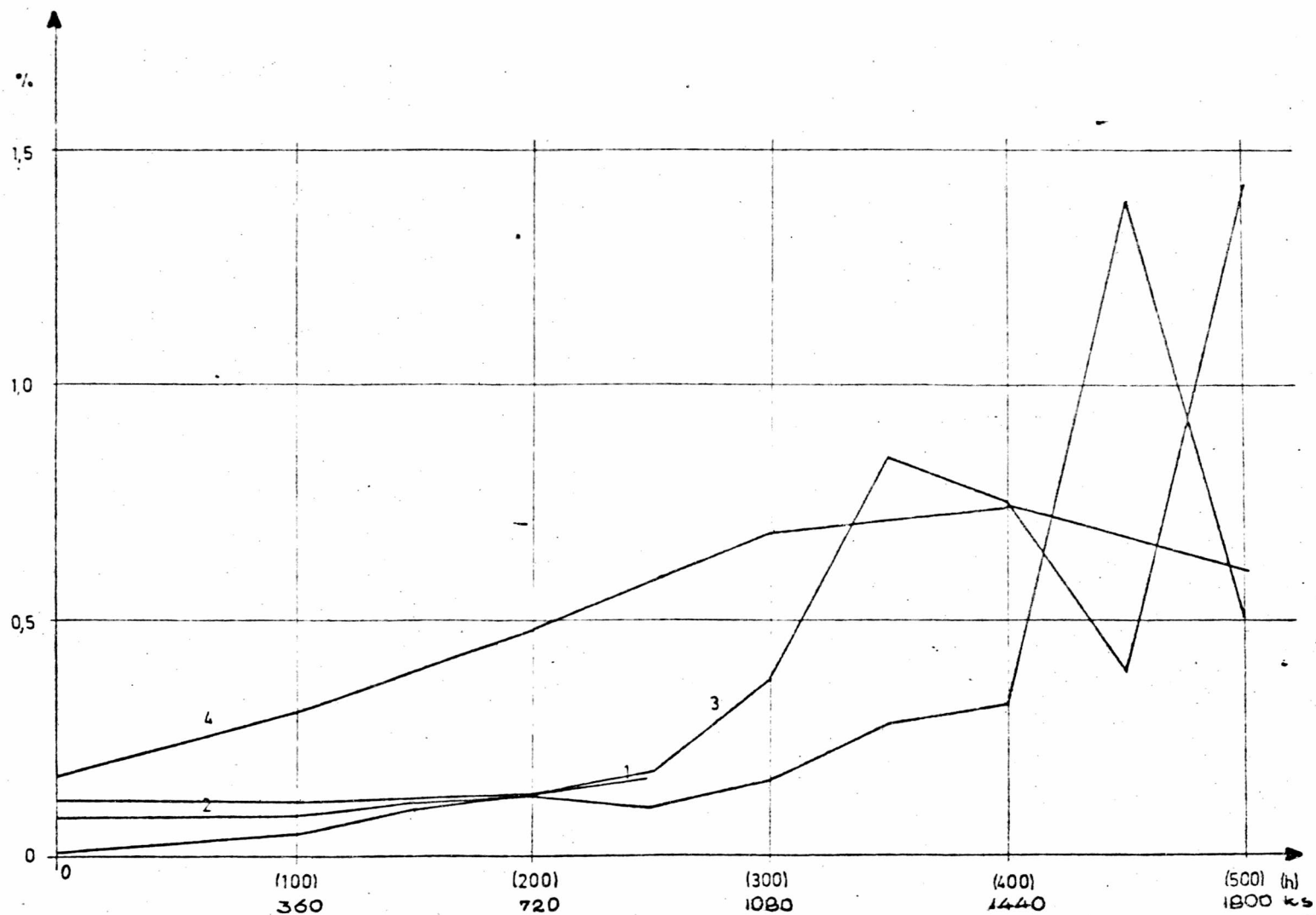
2 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/

3 - olej eksploatacyjny w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



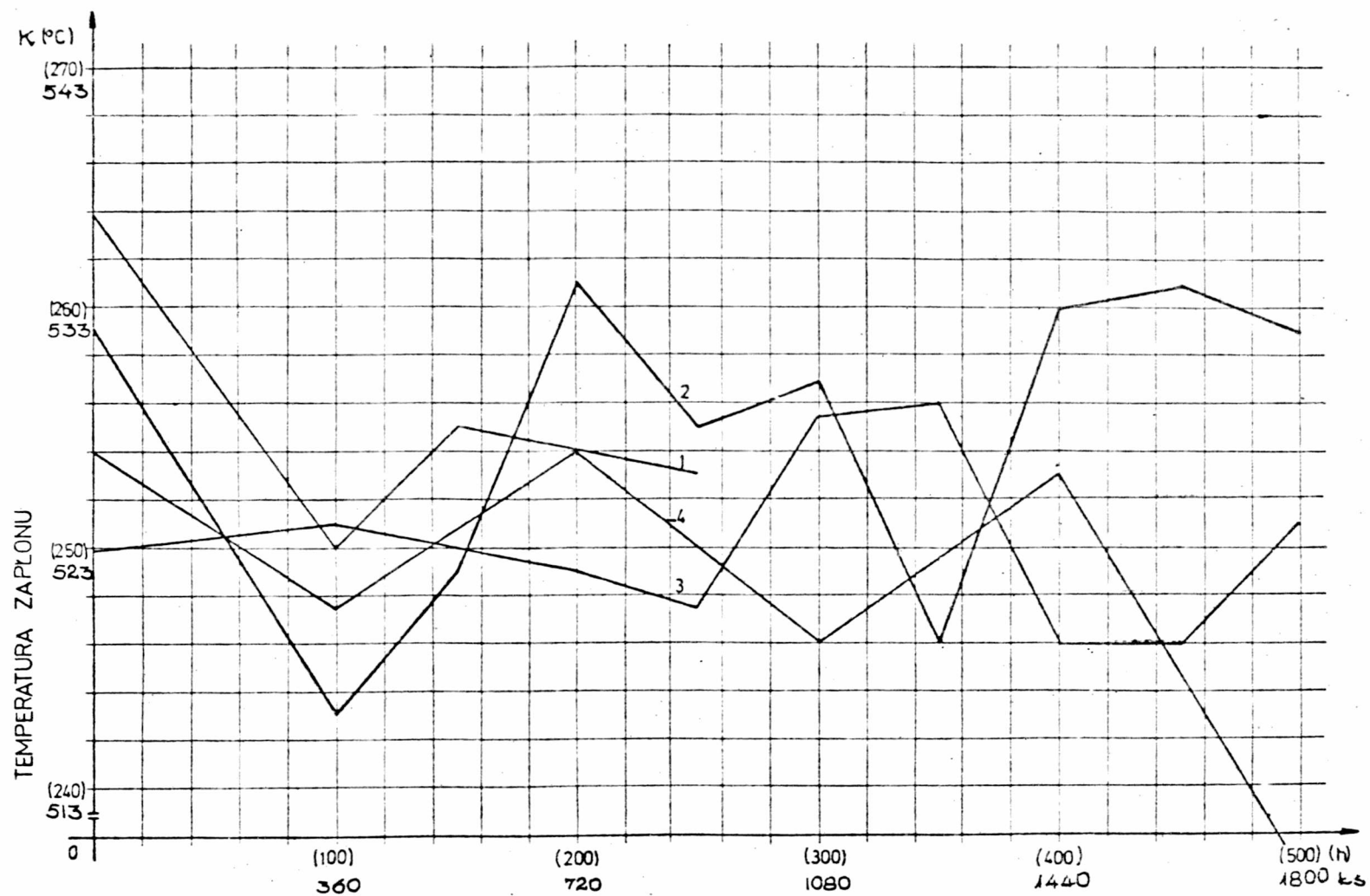
Wykres 15. Zmiany zawartości liczby zasadowej w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



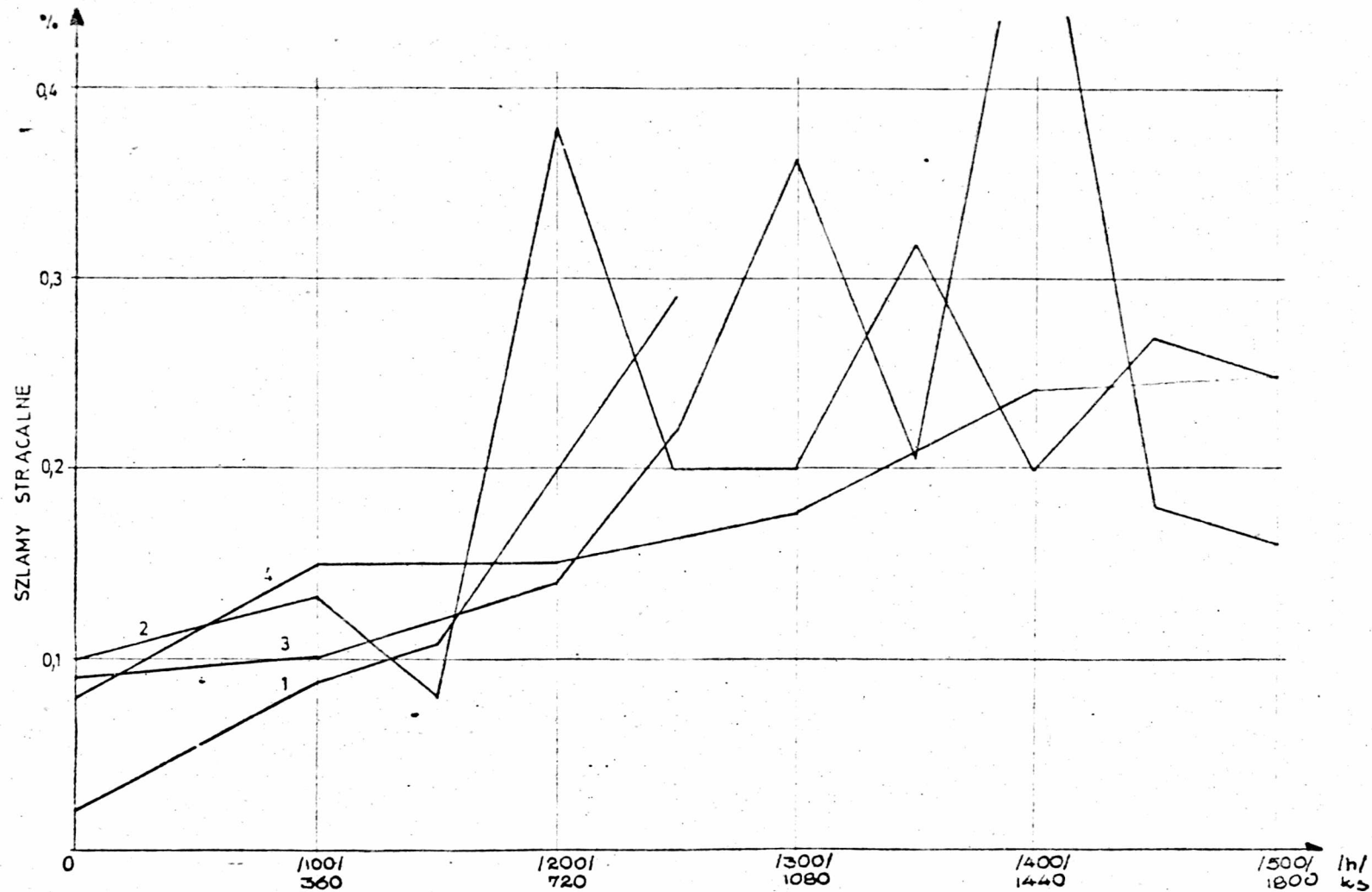
Wykres 16 . Zmiany zawartości osadów nierozpuszczalnych w benzenie w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



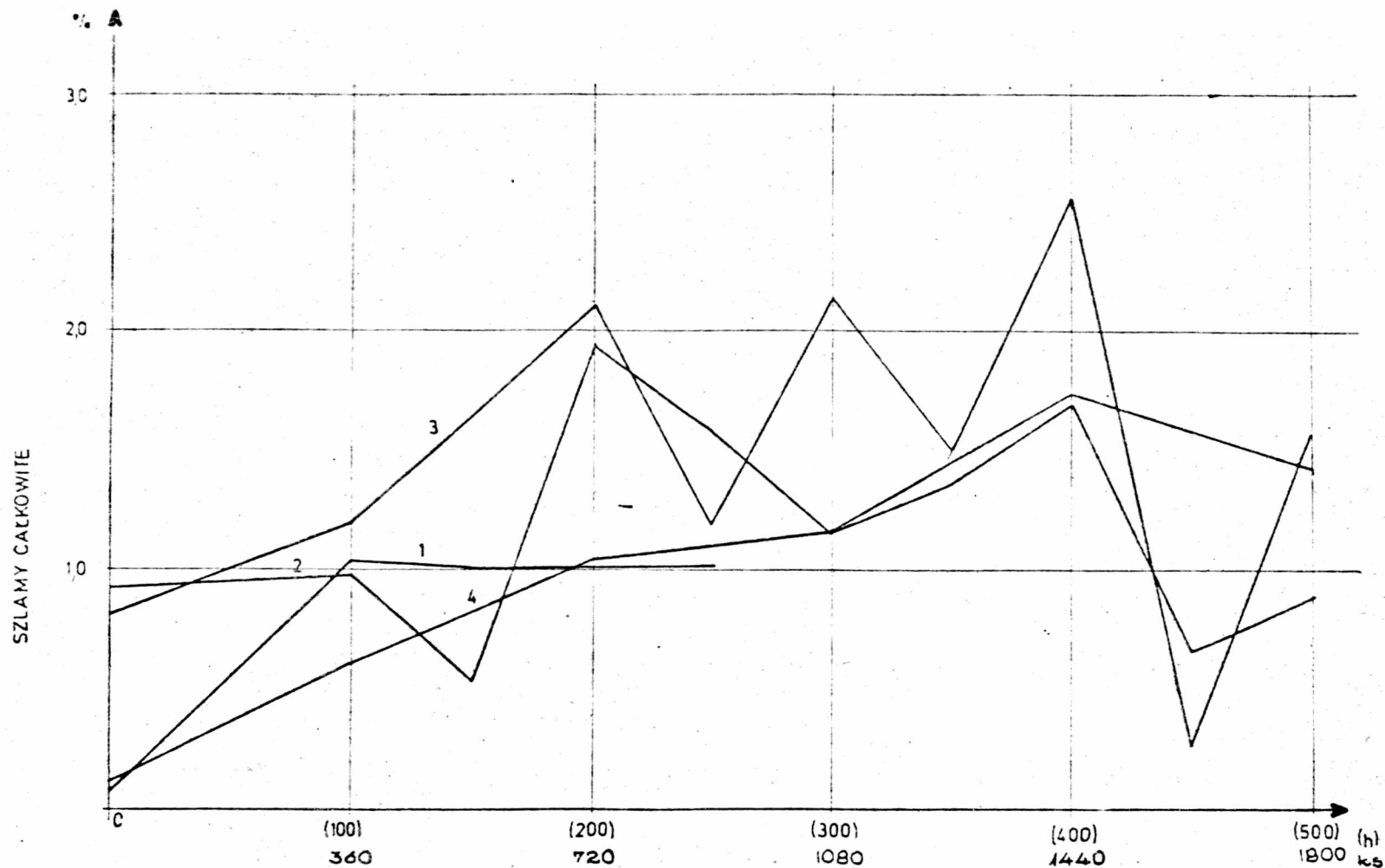
Wykres 17 . Zmiany zawartości temperatury zapłonu w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



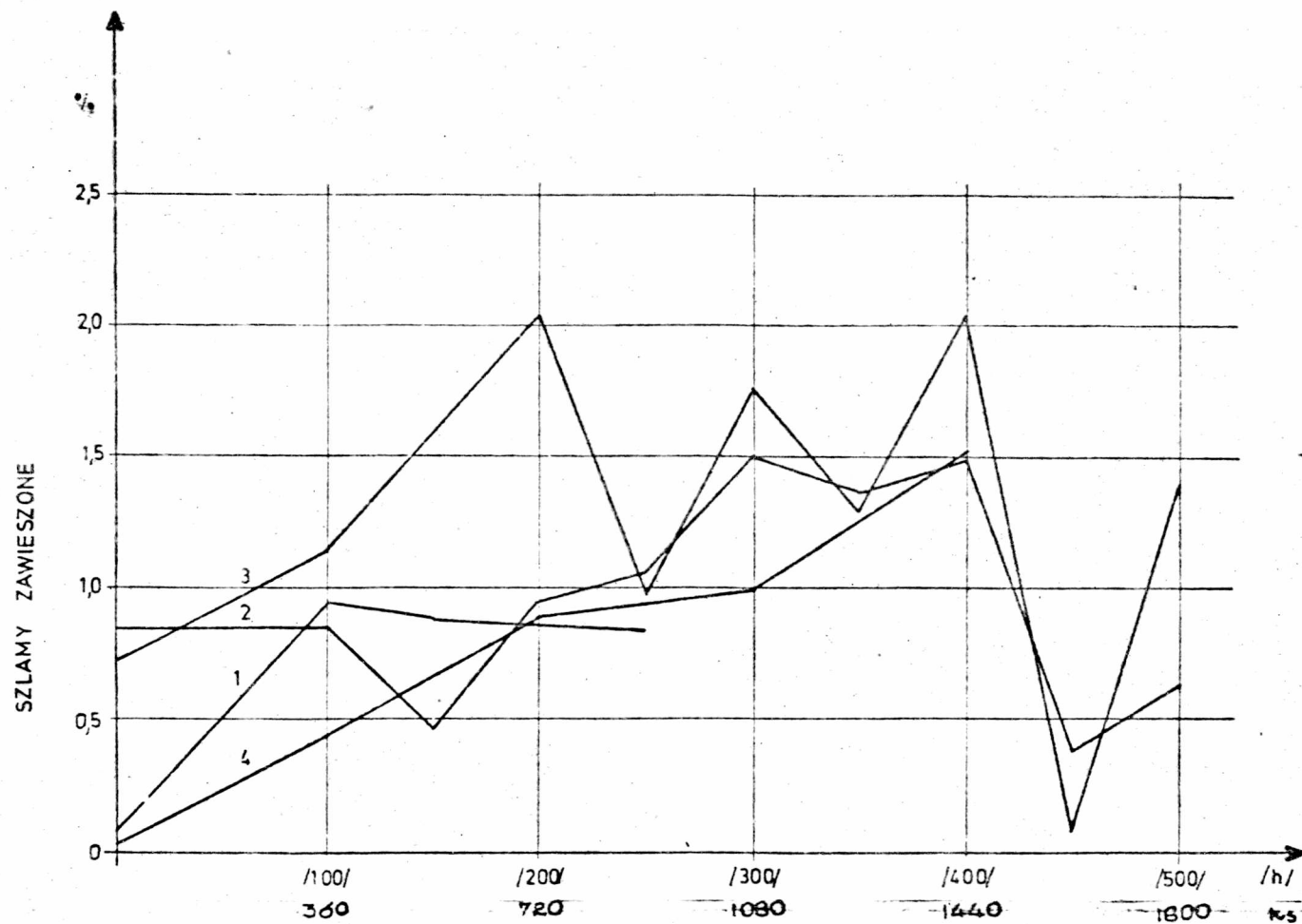
Wykres 18. Zmiany zawartości szlamów strącalnych w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



Wykres 19. Zmiany zawartości szlamów całkowitych w oleju eksploatacyjnym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

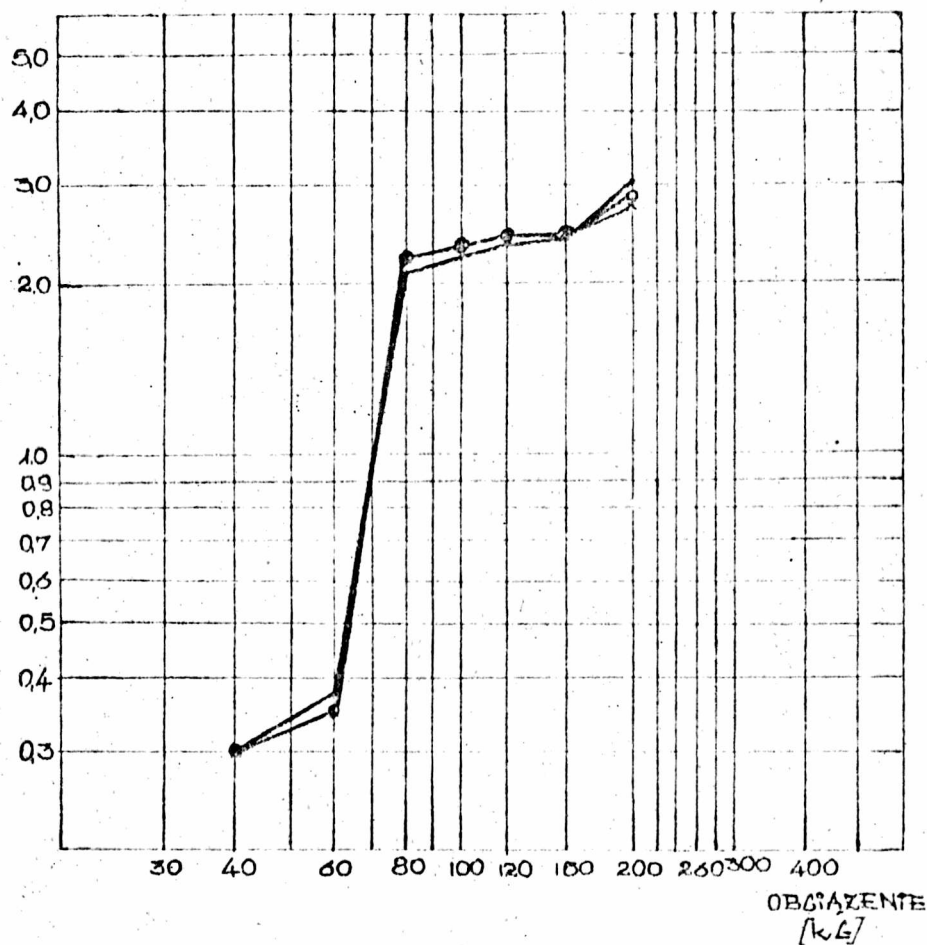
- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



Wykres 20. Zmiany zawartości szlamów zawieszonych w oleju eksploatacyjnym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

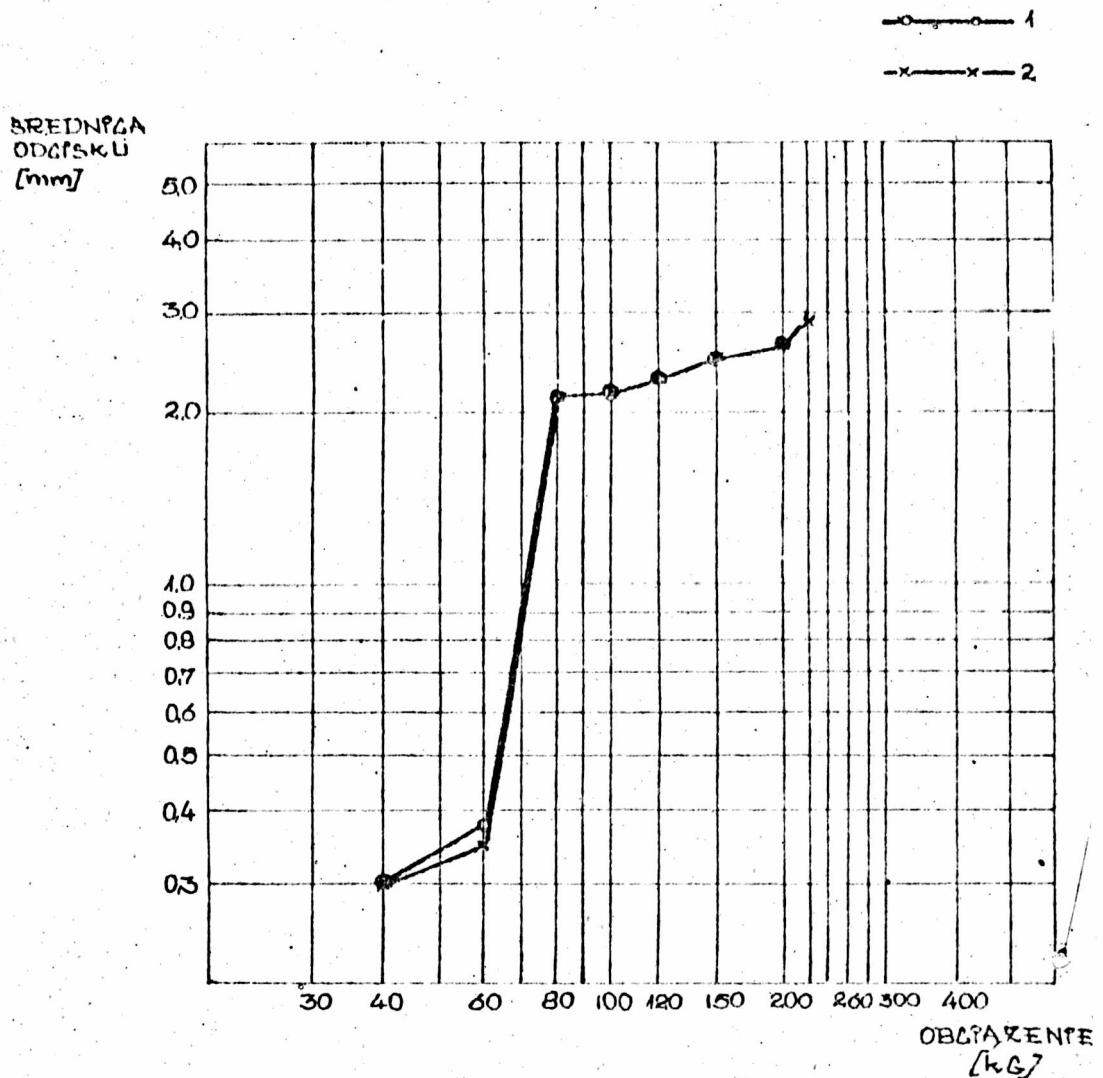
- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/

ŚREDNIA
ODDZIAŁU
[mm]



Wykres 21. Własności smarne oleju eksploatowanego w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/

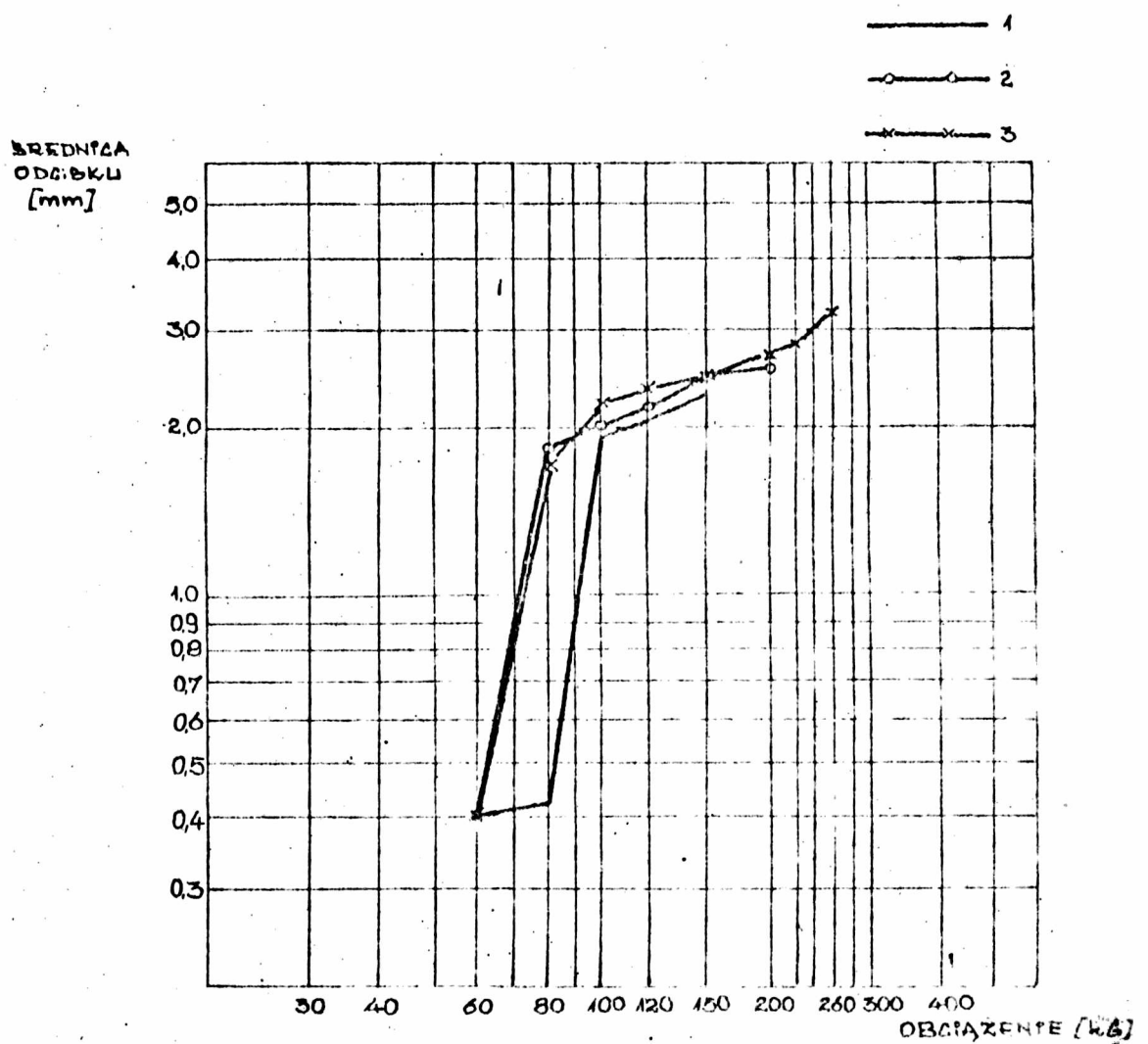
- 1 - olej odniesienia
- 2 - olej eksploatowany przez 108 ks /30 godz/
- 3 - olej eksploatowany przez 216 ks /60 godz/



Wykres 22. Właściwości smarne oleju eksploatowanego w I cyklu 360 kg /100 godz/ oraz w I cyklu 468 kg /130 godz/

1 - olej eksploatowany w I cyklu 360 kg /100 godz/ przez 360 kg /100 godz/

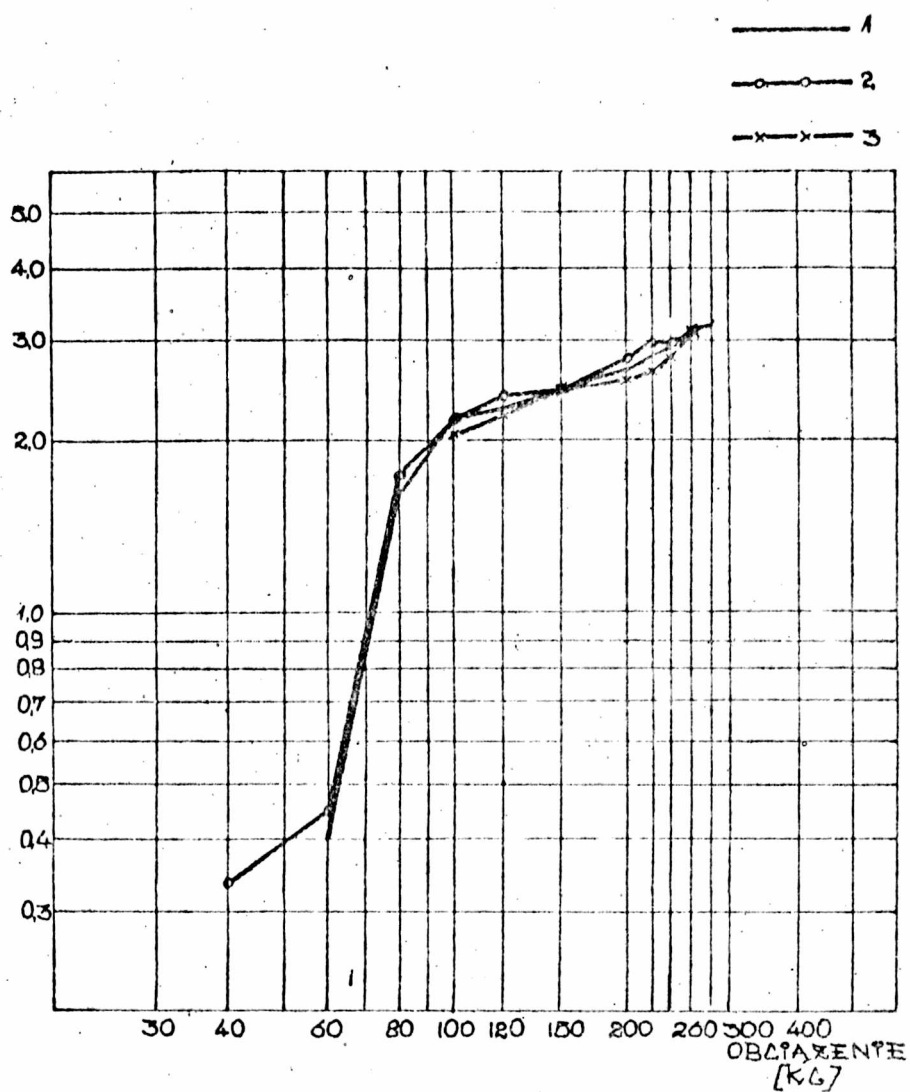
2 - olej eksploatowany w I cyklu 468 kg /130 godz/ przez 468 kg /130 godz/



Wykres 23. Właściwości smarne oleju eksploatowanego w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/ eksploatacji.

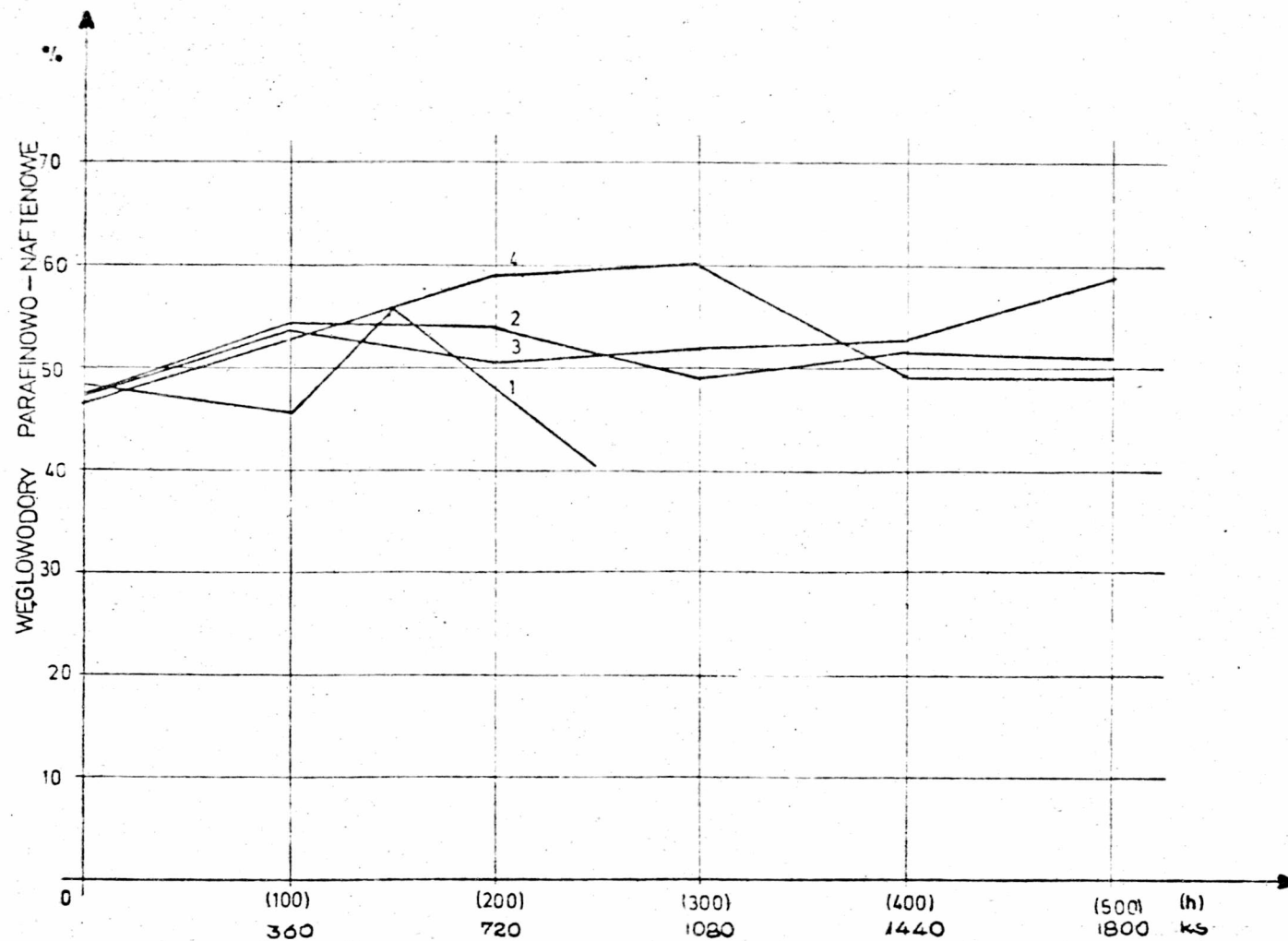
- 1 - olej odniesienia
- 2 - olej eksploatowany przez 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatowany przez 720 ks /200 godz/

ŚREDNIA
ODCISKU
[mm]



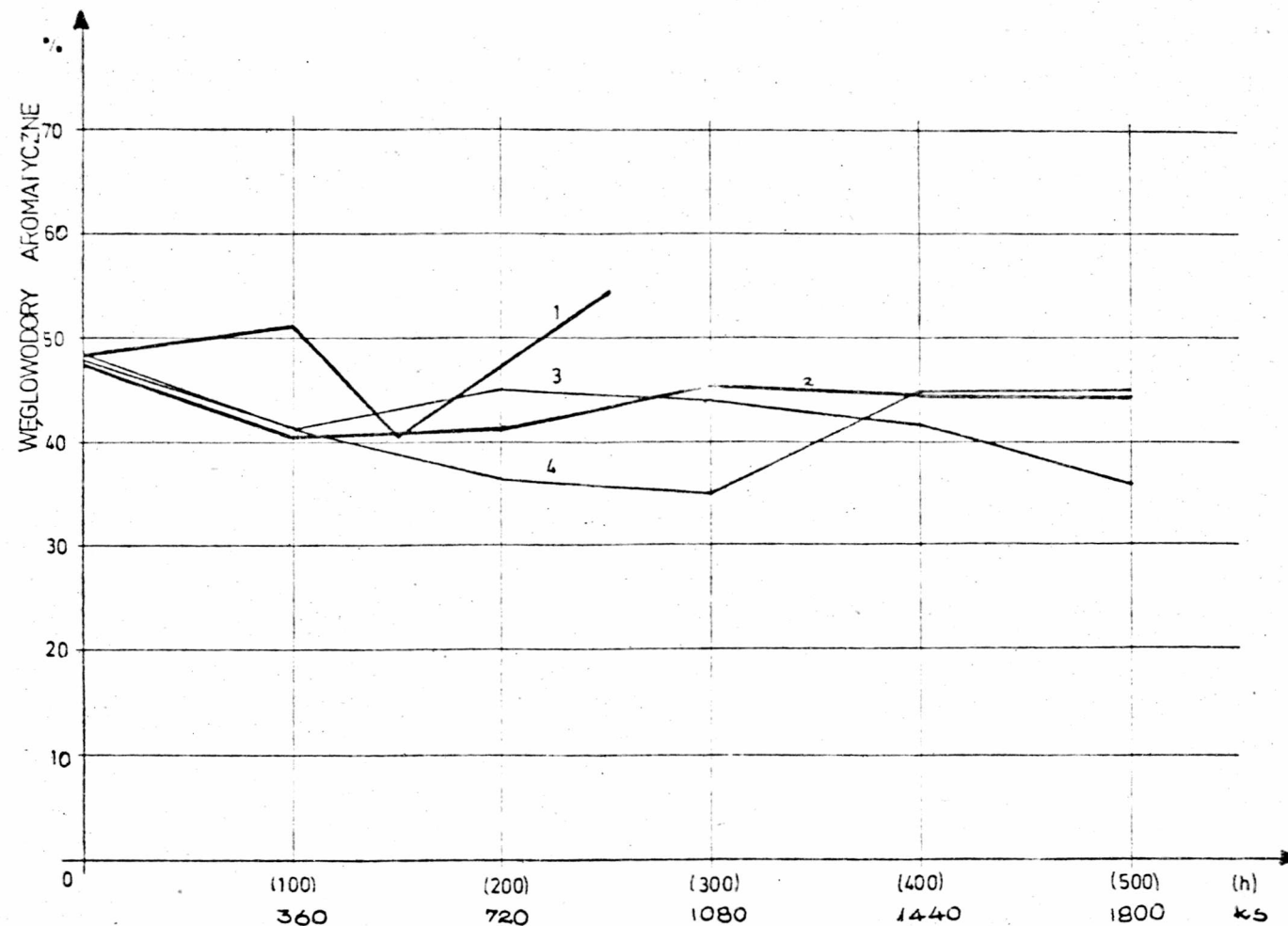
Wykres 24. Własności smarne oleju eksploatowanego w trzecim cyklu 1800 kg /500 godz/ eksploatacji

- 1 - olej eksploatowany przez 1080 kg /300 godz/
- 2 - olej eksploatowany przez 1440 kg /400 godz/
- 3 - olej eksploatowany przez 1800 kg /500 godz/

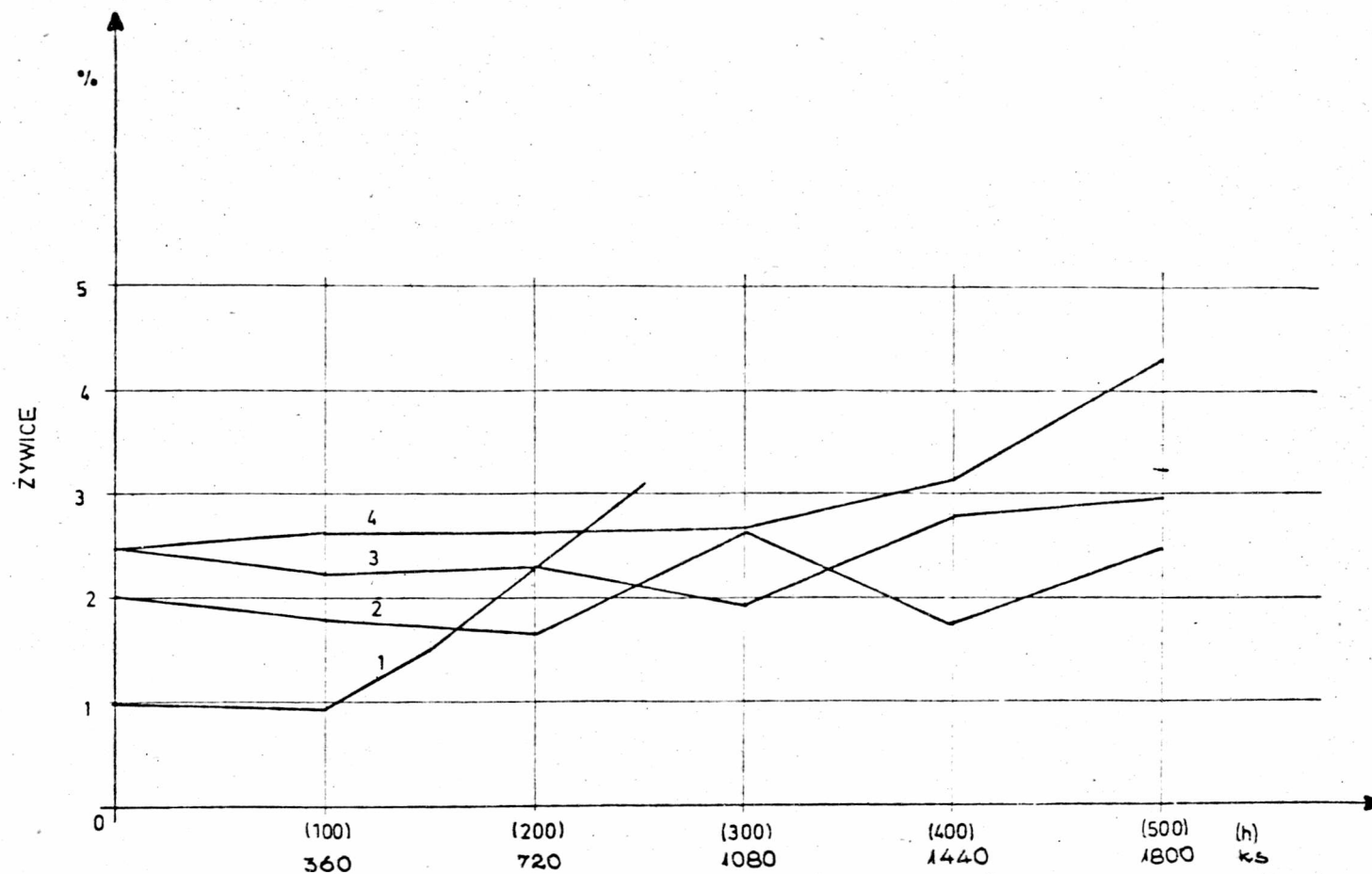


Wykres 25. Zmiany zawartości węglowodorów parafinowo-naftenowych w oleju eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/

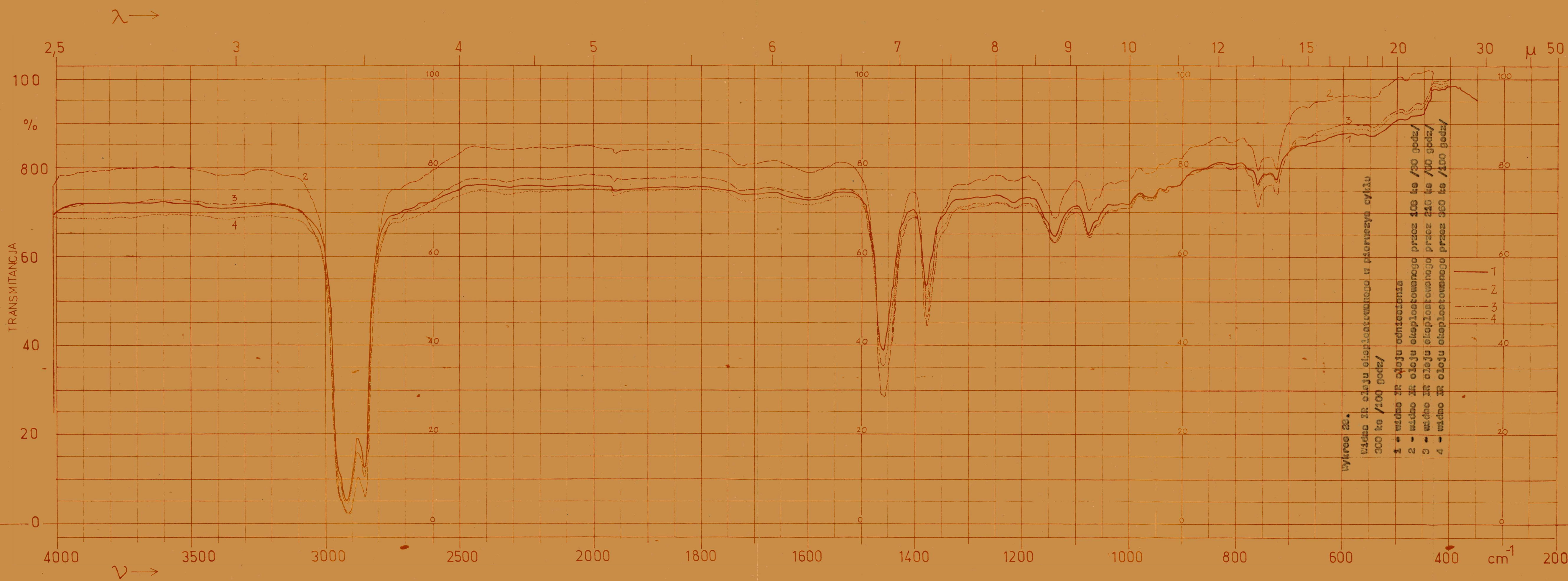


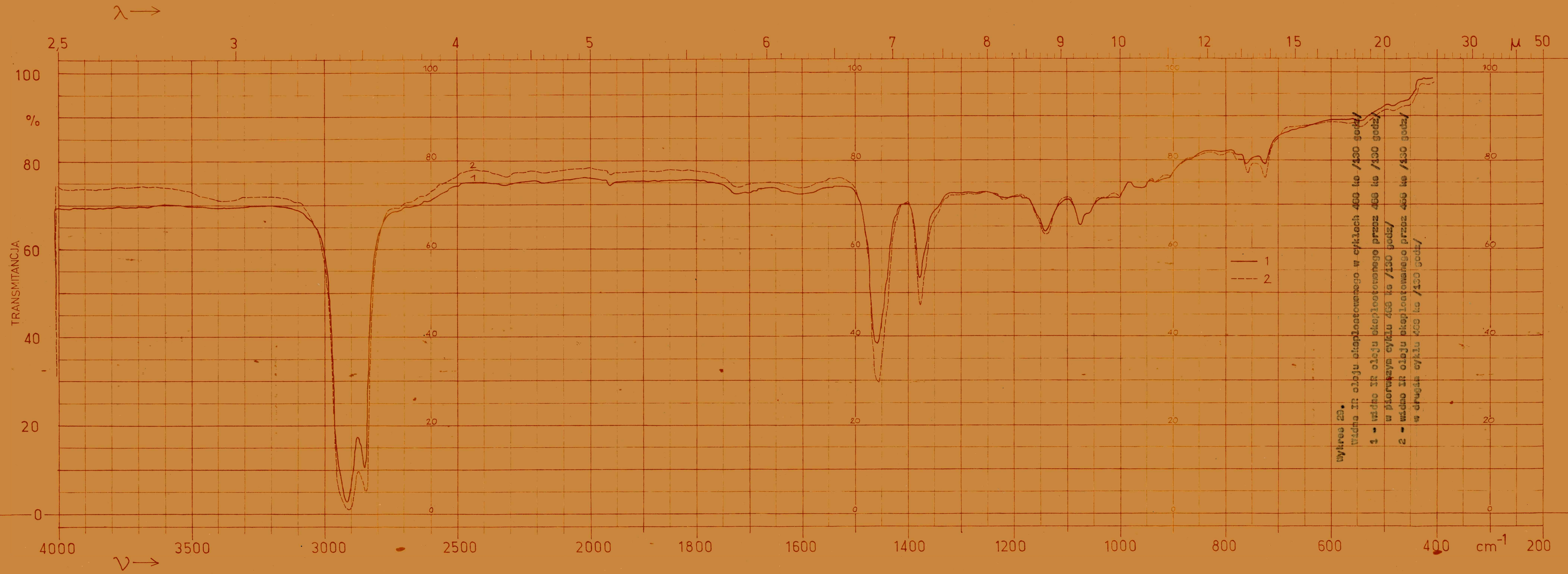
Wykres 26. Zmiany zawartości węglowodorów aromatycznych w oleju
 eksploatowanym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/
 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/
 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/

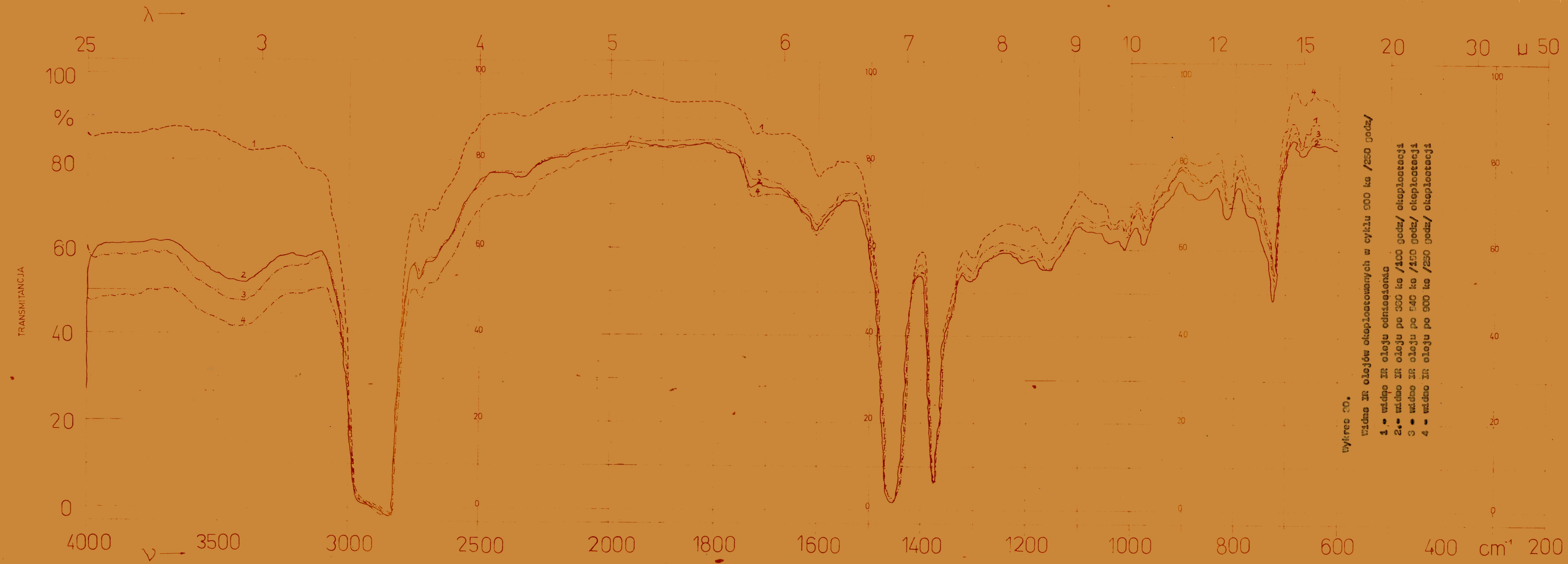


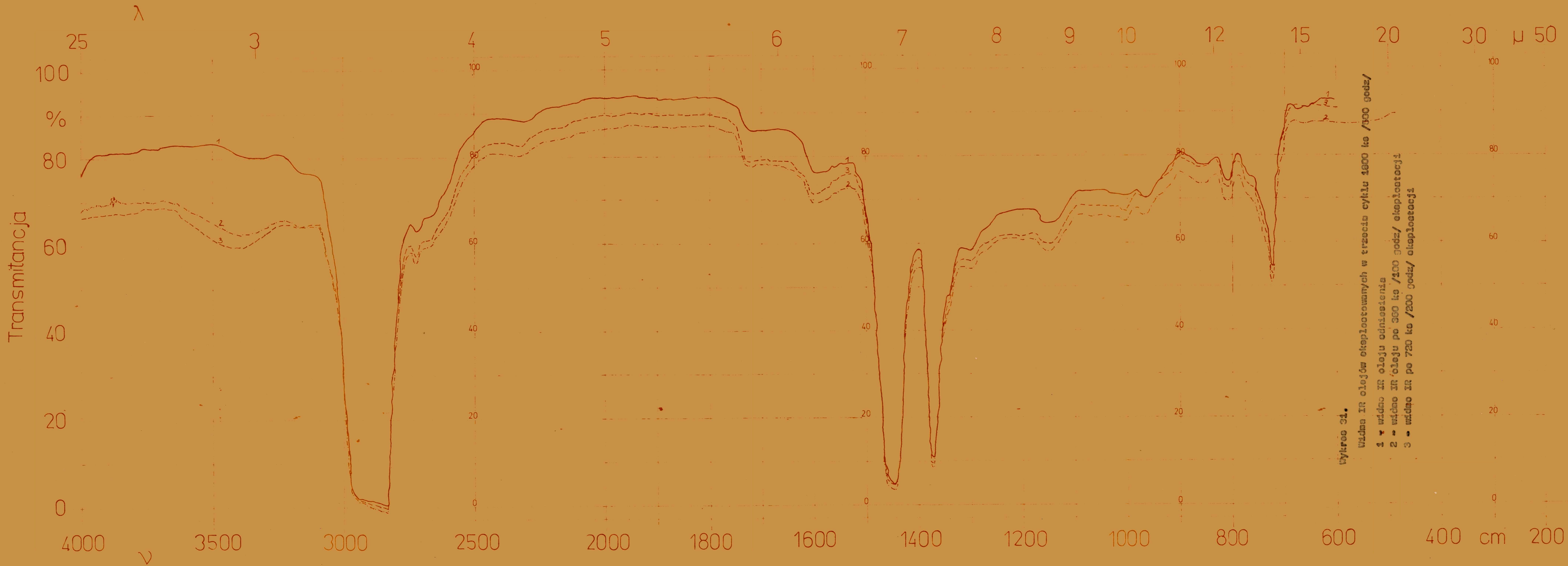
Wykres 27. Zmiany zawartości żywic w oleju eksploatacyjnym
w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

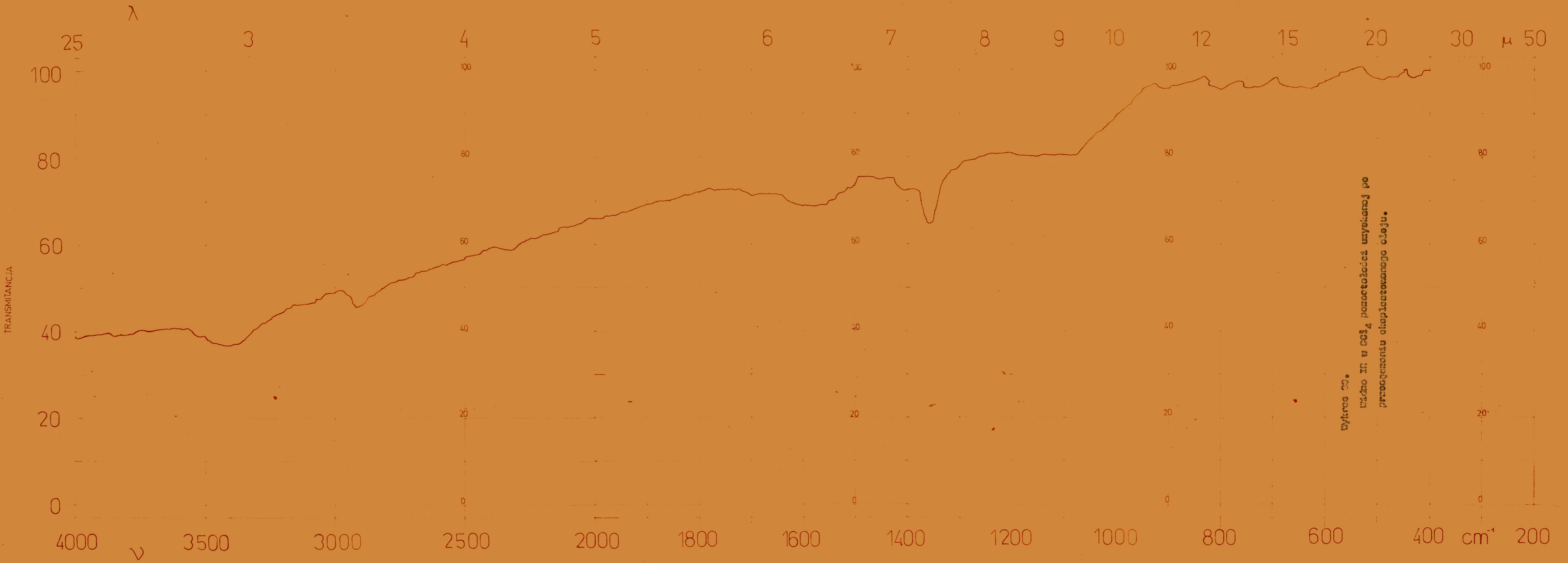
- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



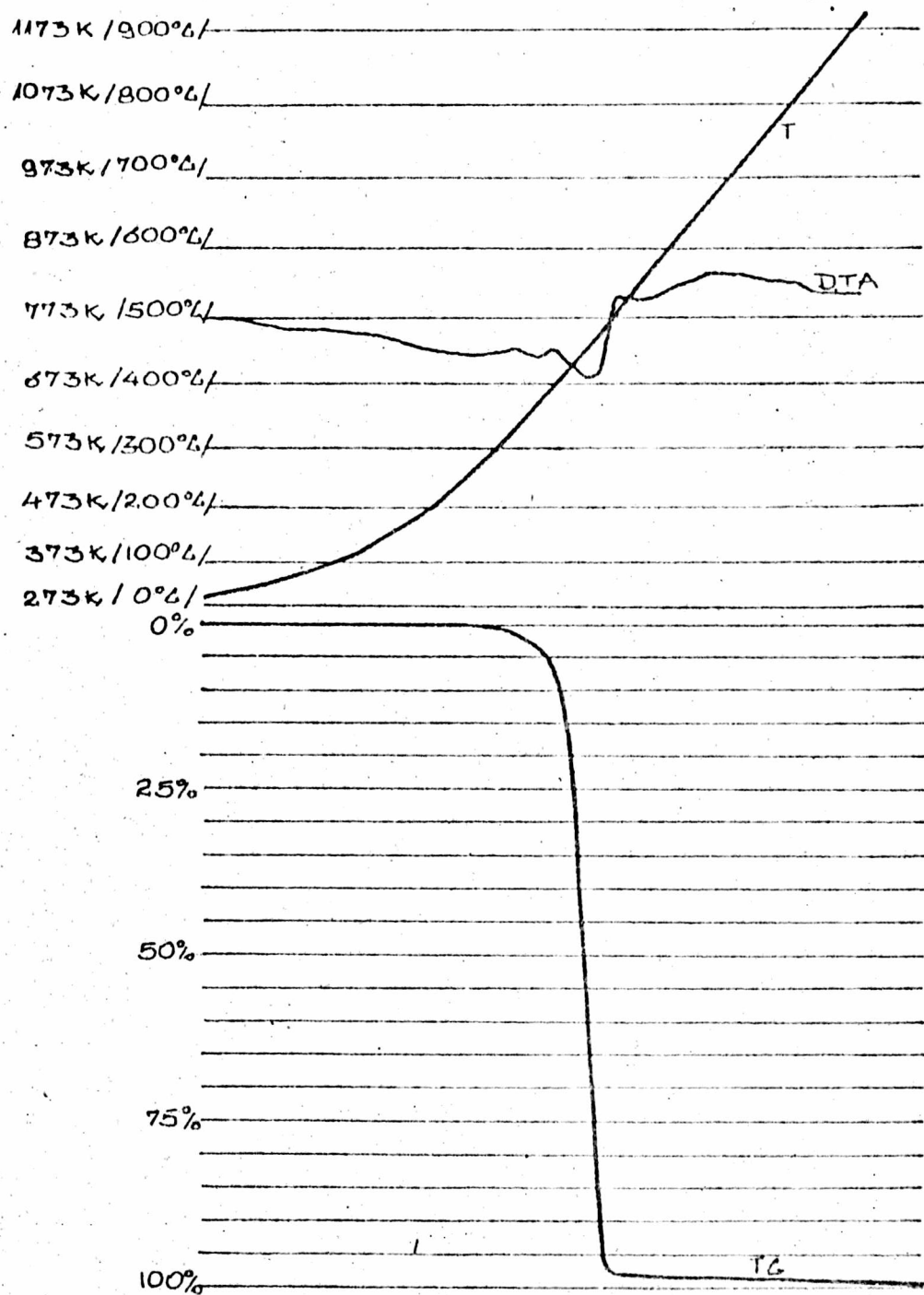






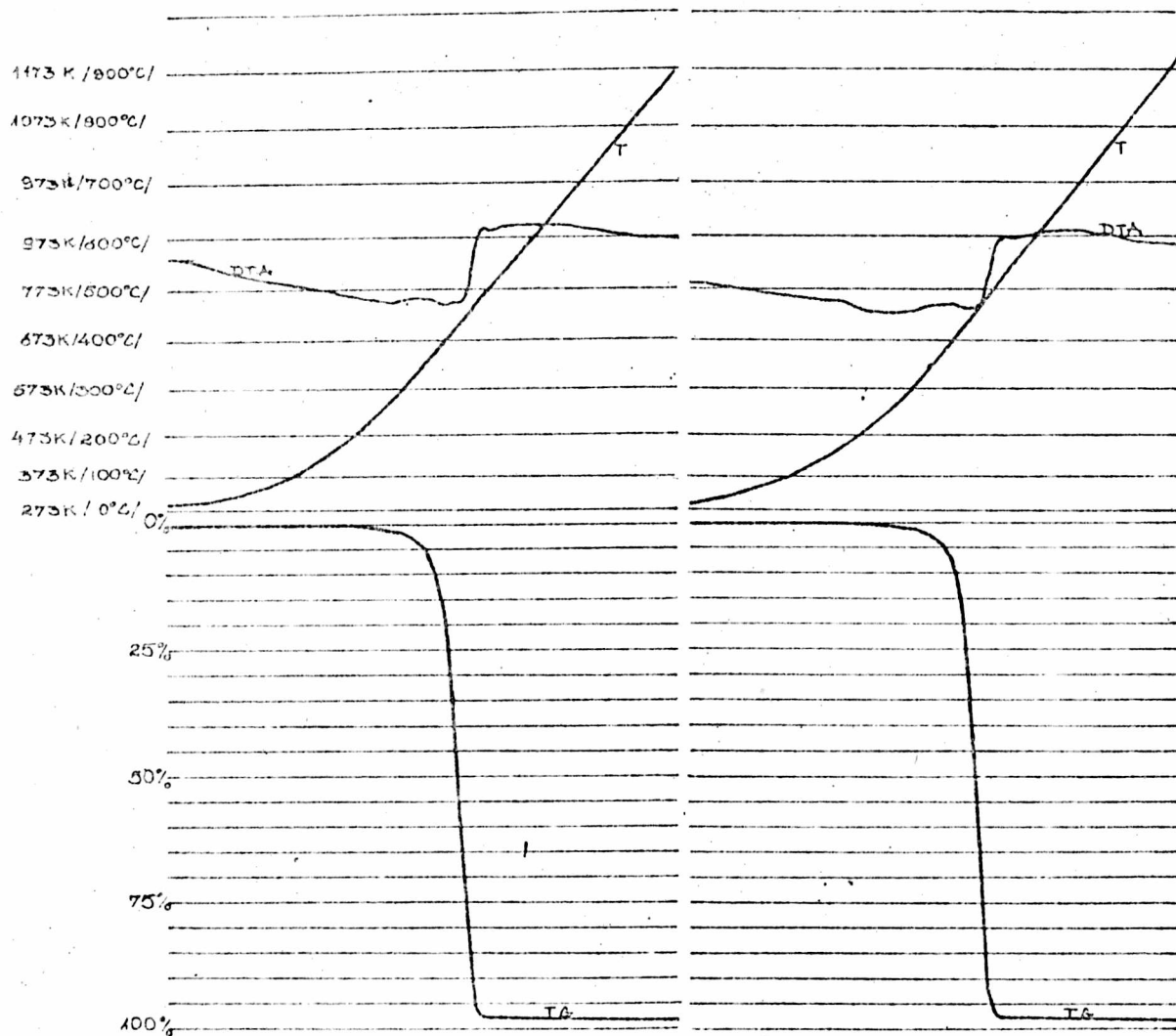


Wykres 23.
Widmo IR w CCl_4 pozostałości uwyślanej po
przeoczeniu okaplostanego oleju.



Wykres 34.

Derywatogram oleju odniesienia wykonany w argonie.

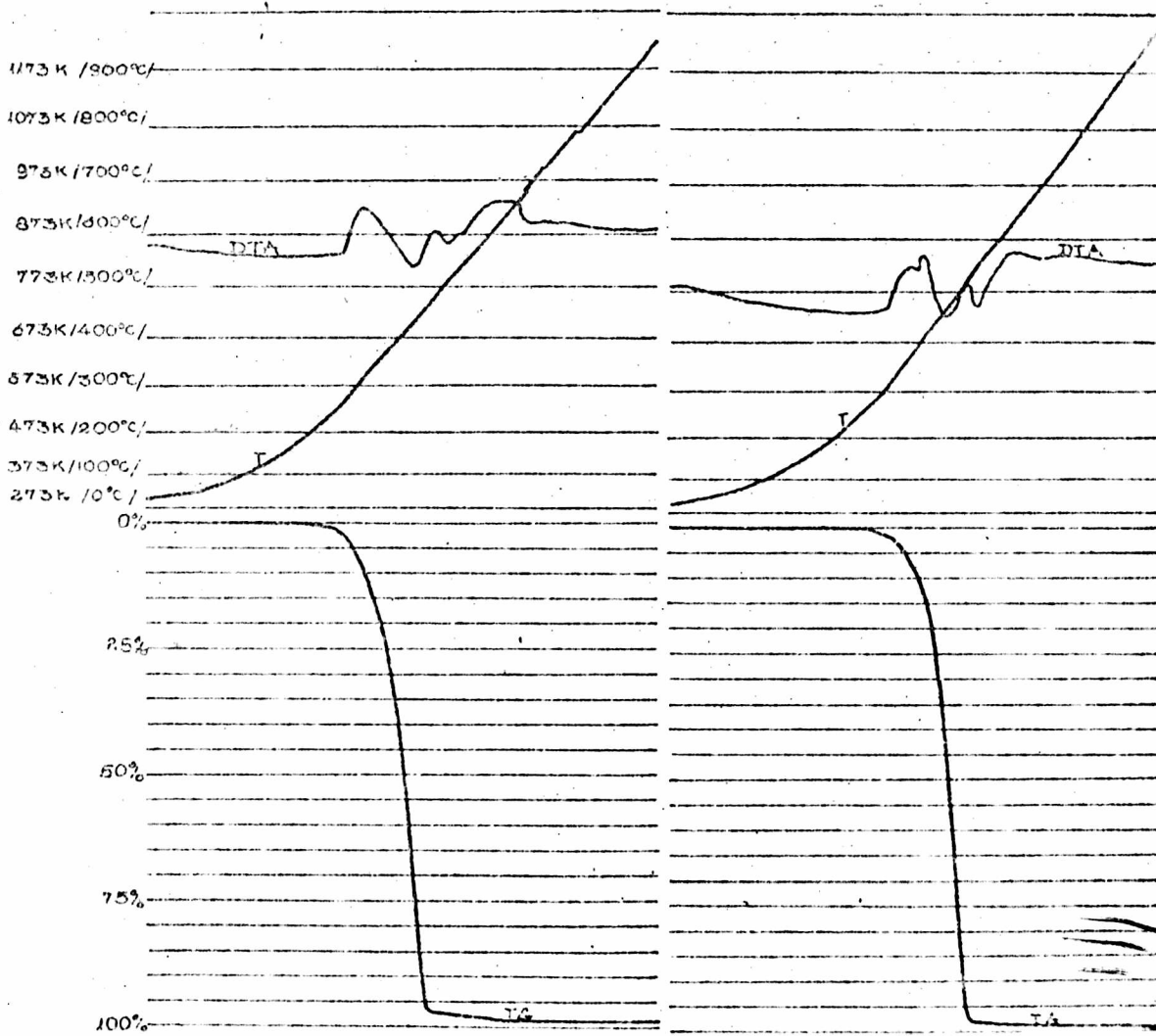


Wykres 35.

Derywatogram oleju eksploato-
wanego przez 1080 ks /300 godz/
wykonany w argonie.

Wykres 36.

Derywatogram oleju eksploato-
wanego przez 1800 ks /500 godz/
wykonany w argonie.

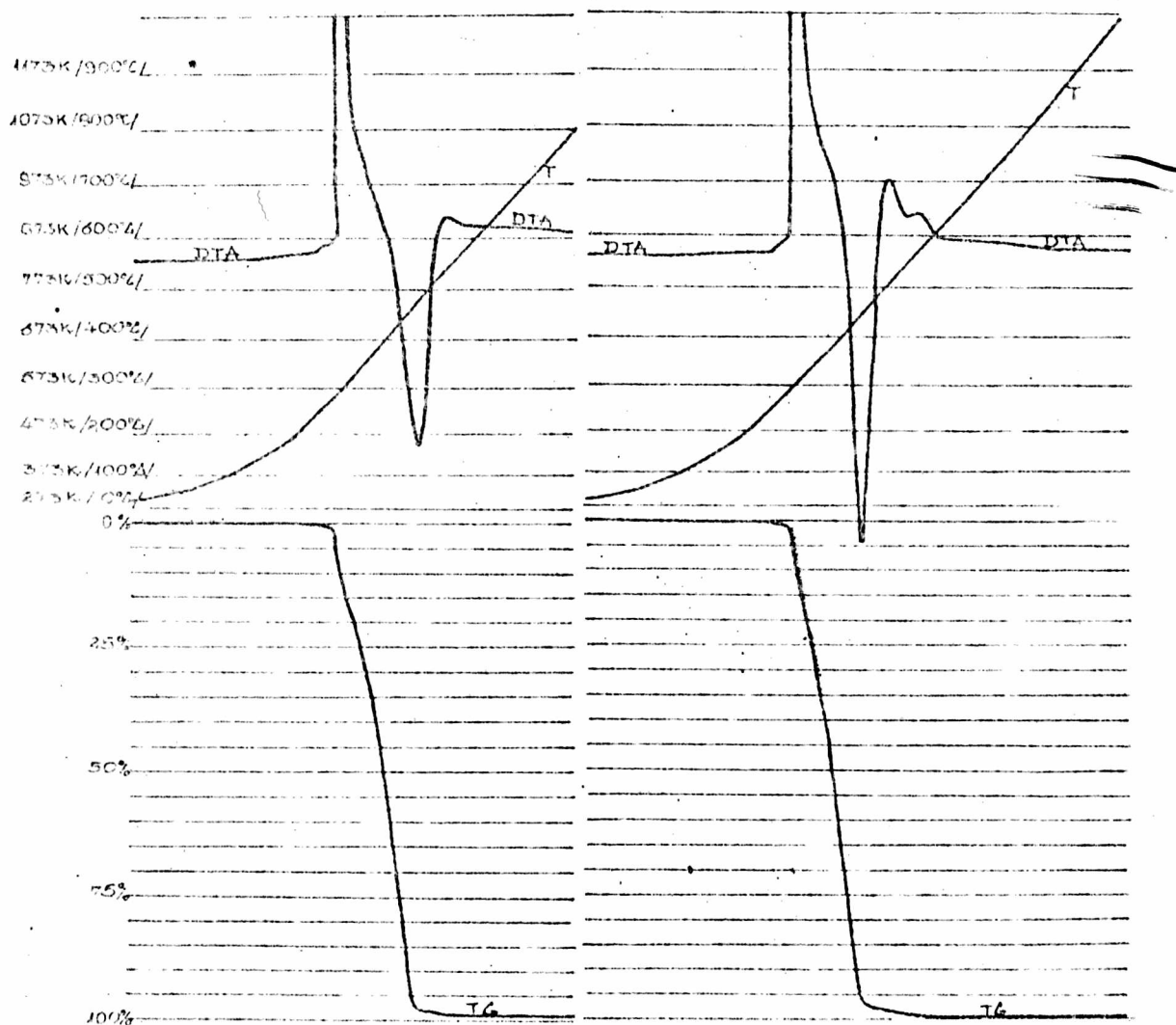


Wykres 38.

Derywatogram oleju eksploatacyjnego przez 1080 ks /300 godz/ wykonany w powietrzu.

Wykres 37.

Derywatogram oleju odniesienia wykonany w powietrzu.

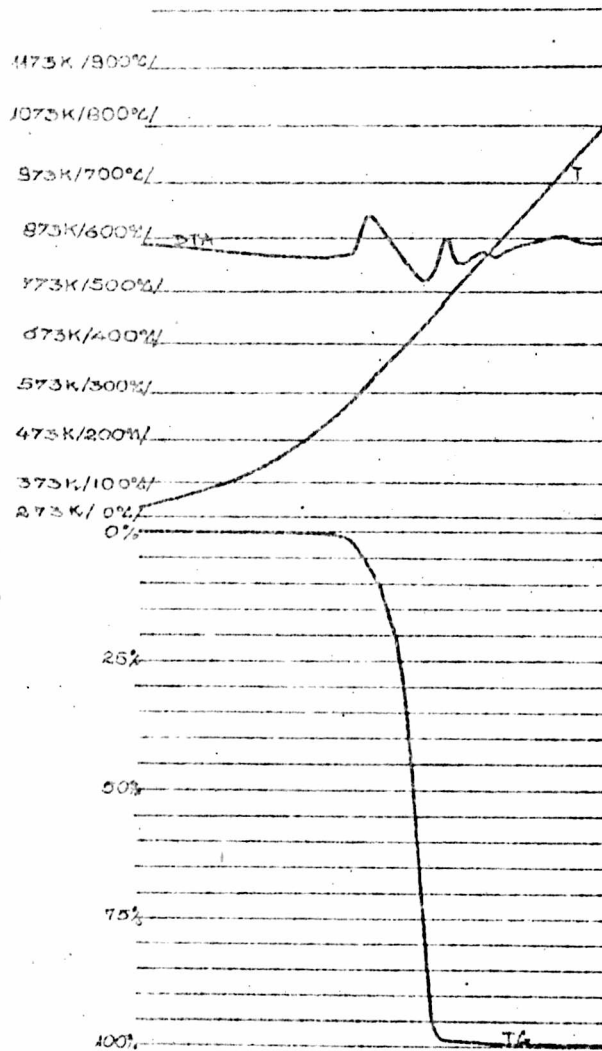


Wykres 39a.

Derywatogram oleju odniesienia
wykonany w tlenie.

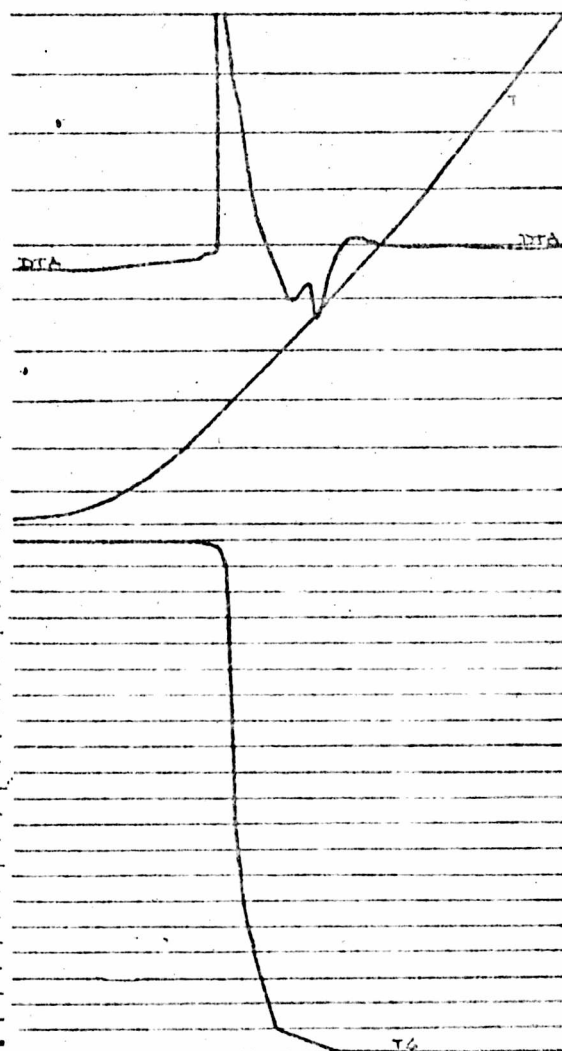
Wykres 40.

Derywatogram oleju eksploato-
wanego przez 1080 ks /300 godz/
wykonany w tlenie.



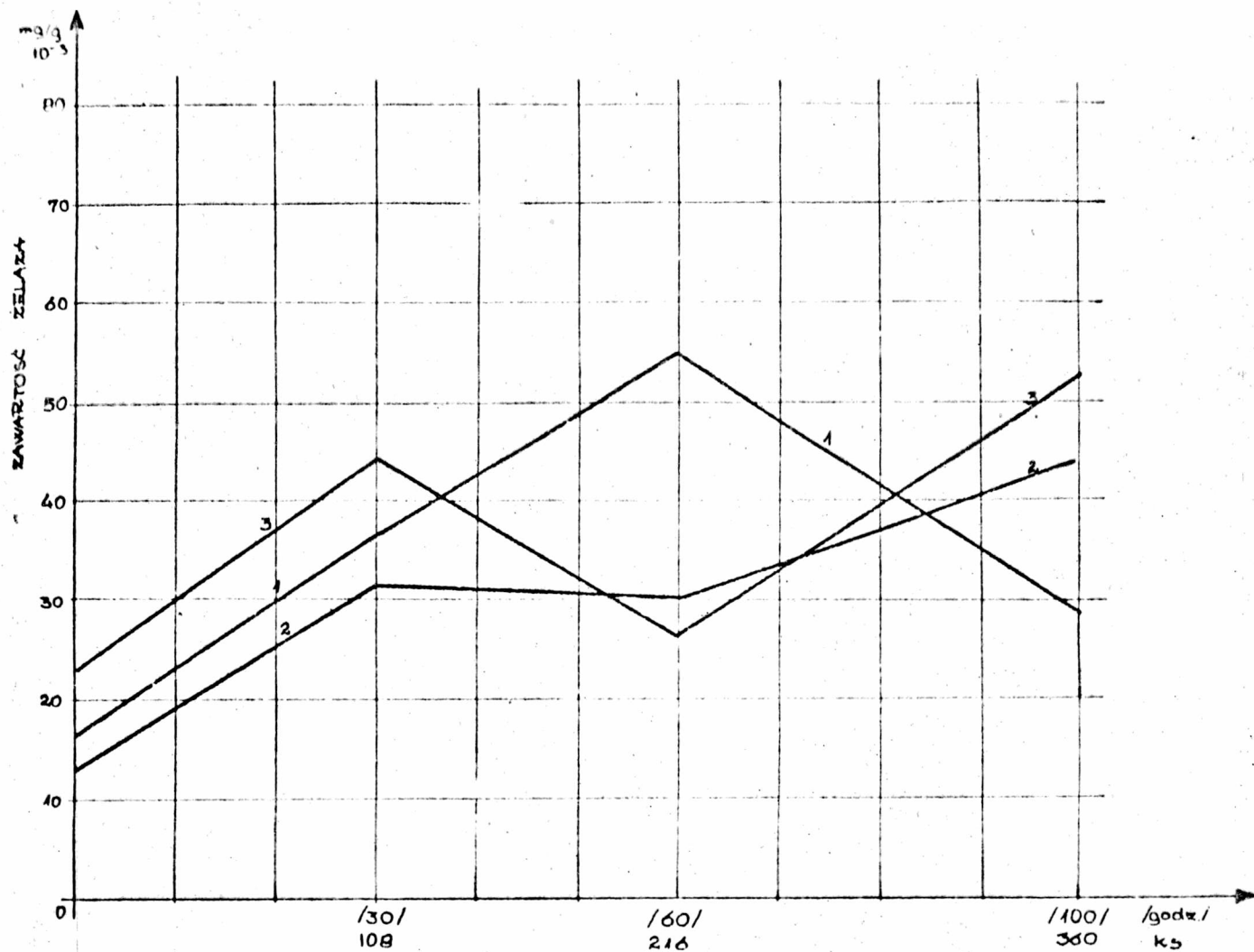
Wykres 39.

Derywatogram oleju eksploatacyjnego przez 1800 ks / 500 godz / wykonany w powietrzu.



Wykres 41.

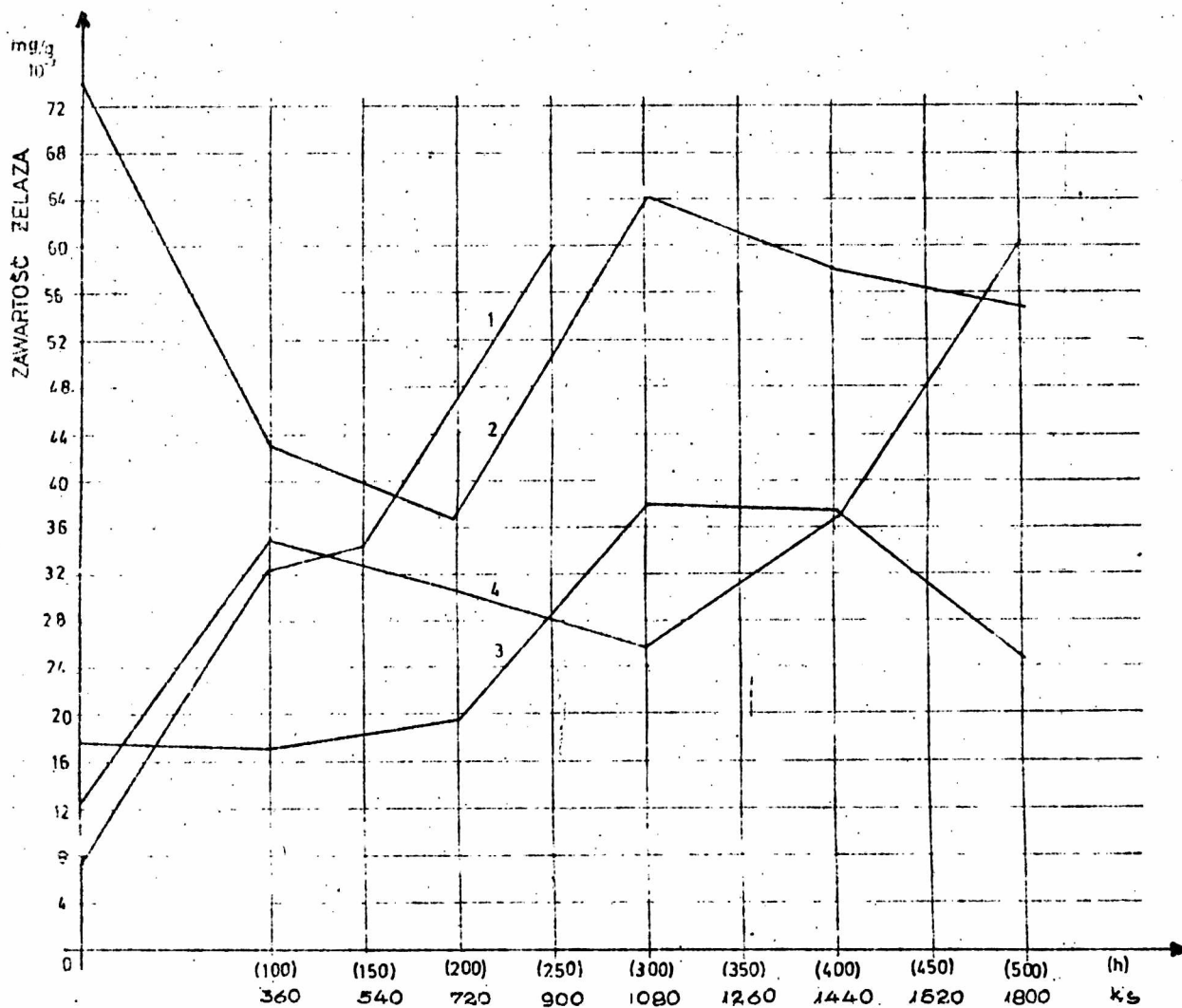
Derywatogram oleju eksploatacyjnego przez 1800 ks / 500 godz / wykonany w tlenie.



Wykres 42.

Zmiany zawartości żelaza w oleju eksploatacyjnym w cyklach 360 ks /100 godz/

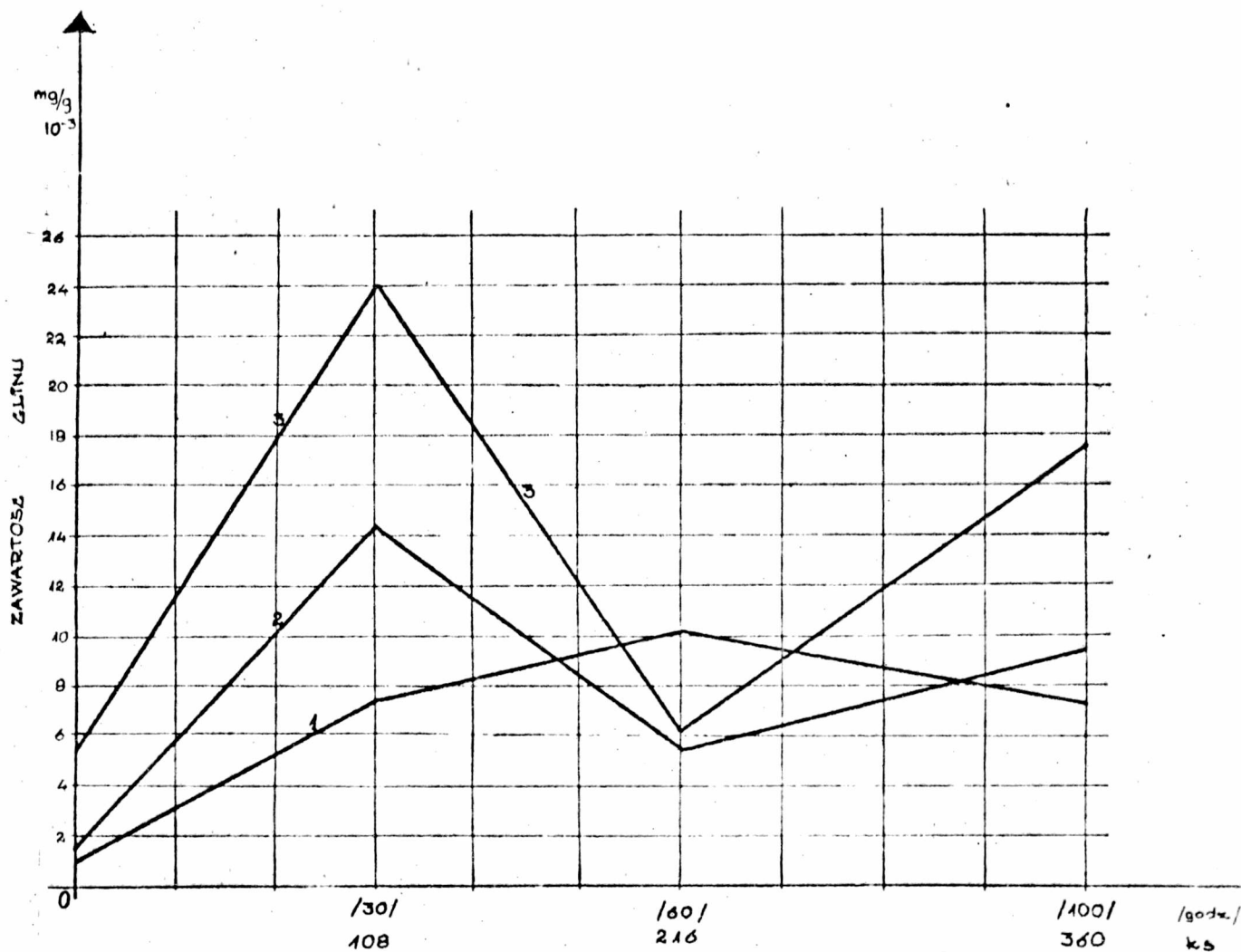
- 1 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



Wykres 43.

Zmiany zawartości żelaza w oleju eksploatacyjnym w cyklach 900 kg i 1800 kg /250 i 500 godz/

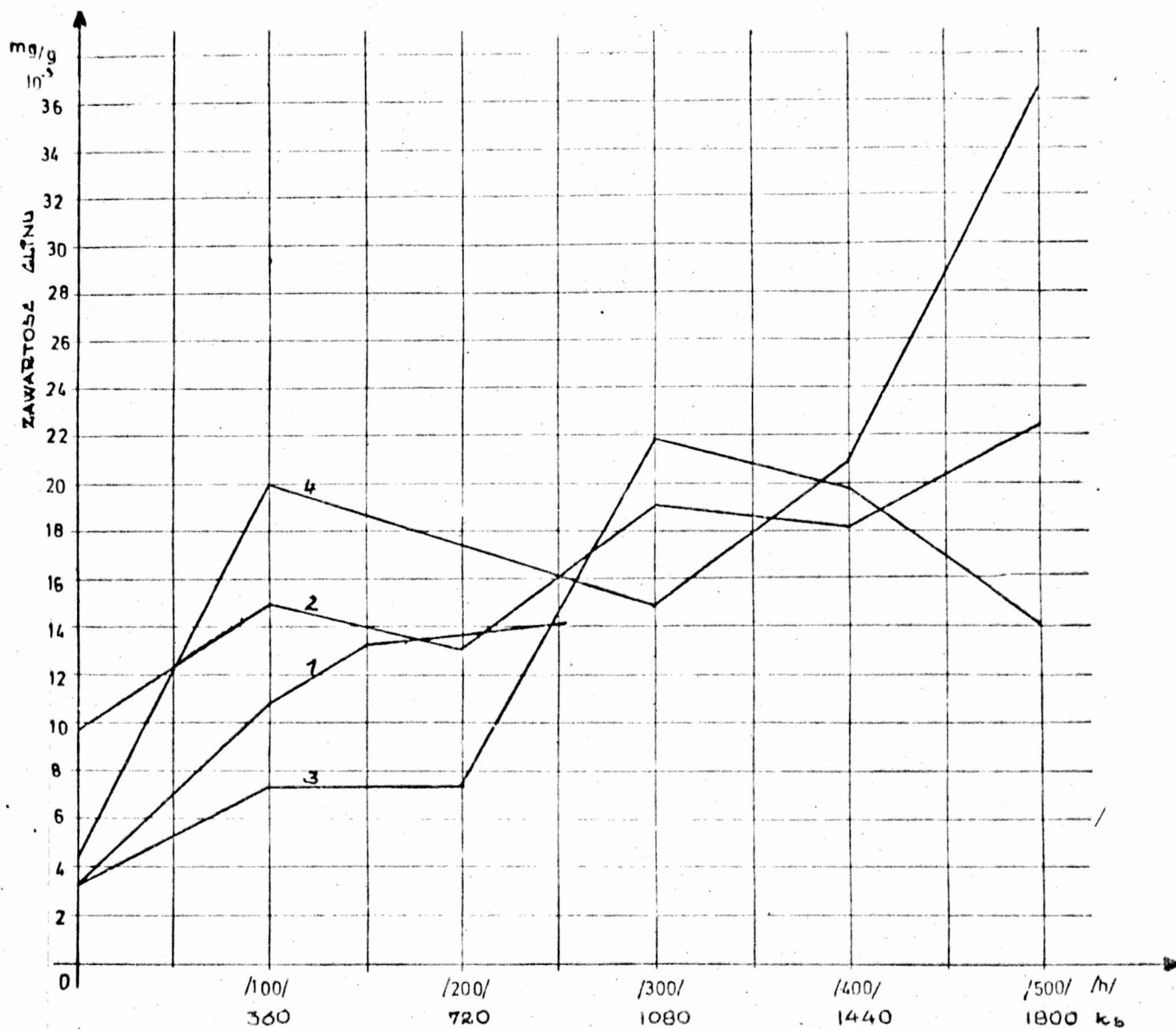
- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 kg /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 kg /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 kg /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 kg /500 godz/



Wykres 44.

Zmiany zawartości glinu w oleju eksploatowanym w cyklach 360 ke /100 godz/

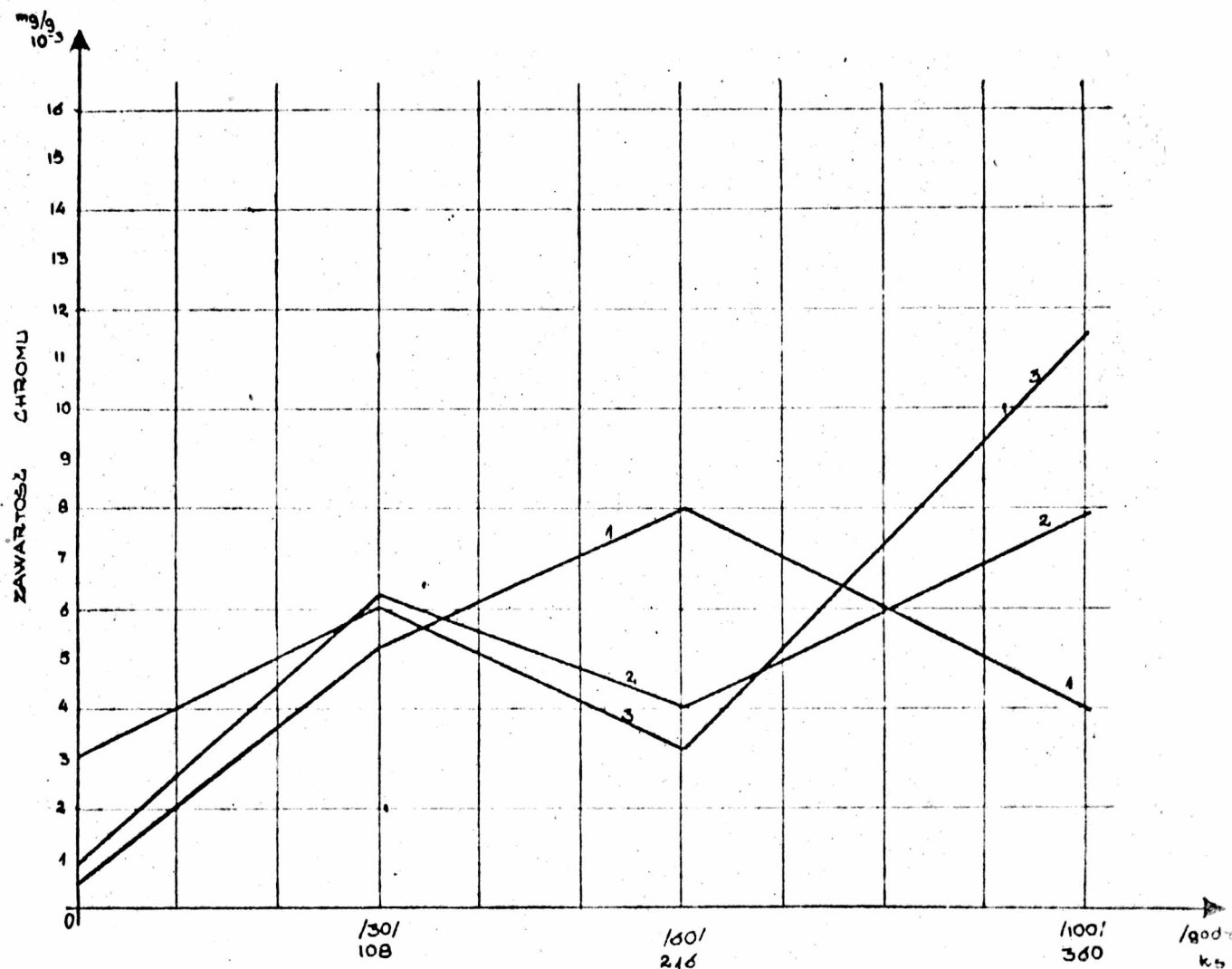
- 1 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 360 ke /100 godz/
- 2 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 360 ke /100 godz/
- 3 - olej eksploatowany w piątym cyklu 360 ke /100 godz/



Wykres 45.

Zmiany zawartości glinu w oleju eksploatowanym w cyklach
900 kg i 1800 kg /250 i 500 godz/

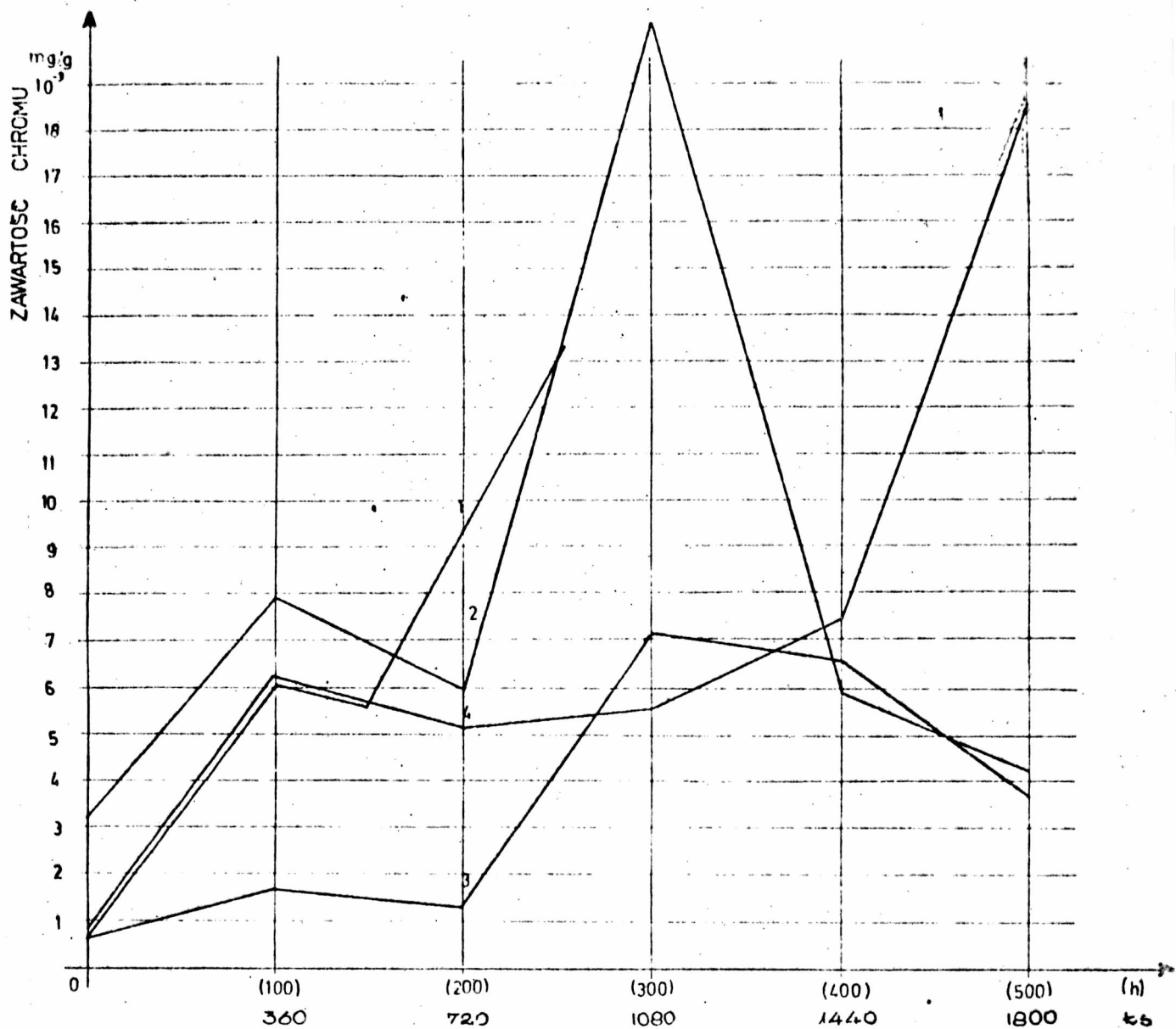
- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 kg /250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 kg /500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 kg /500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 kg /500 godz/



Wykres 46.

Zmiany zawartości chromu w oleju eksploatowanym w cyklach
360 ks /100 godz/

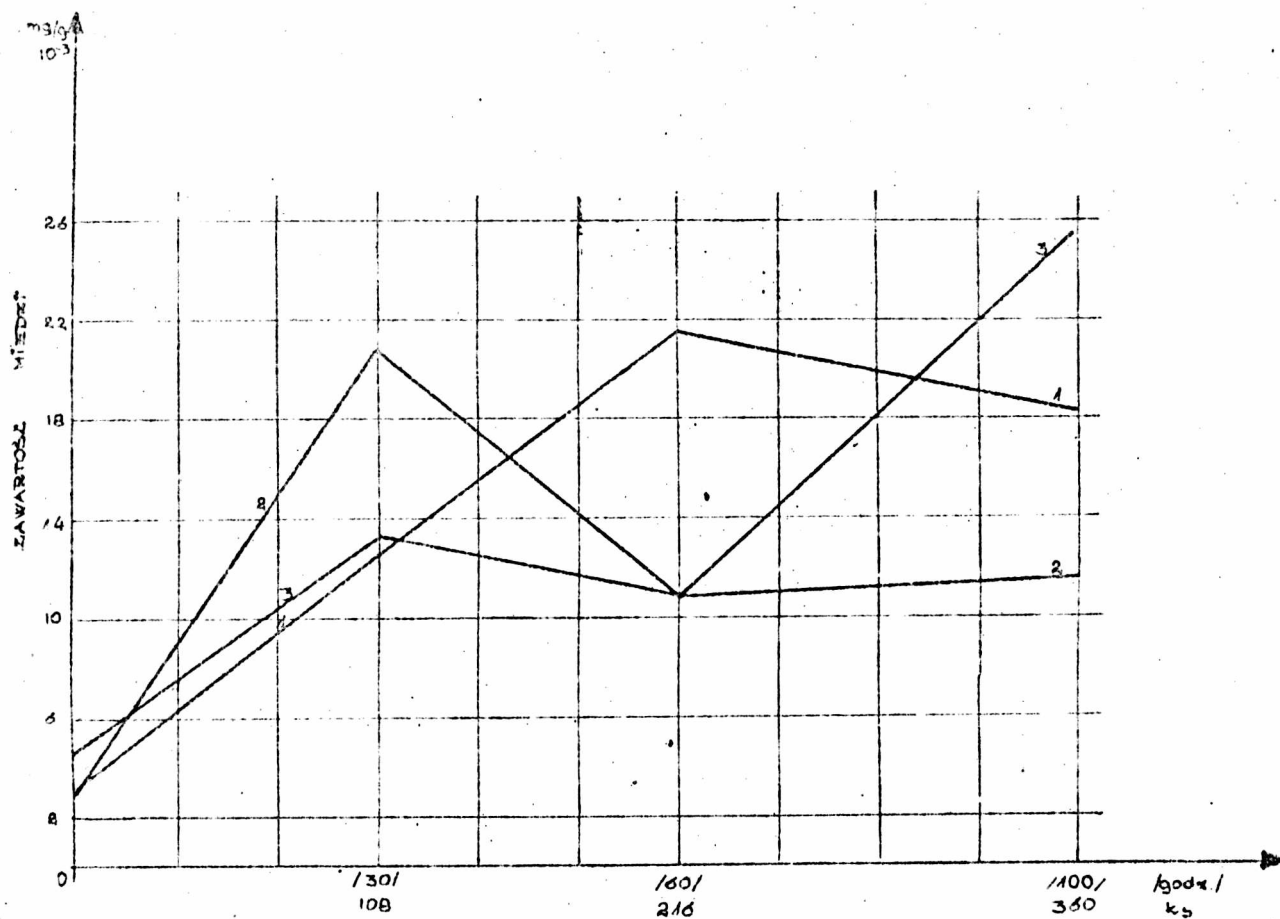
- 1 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
- 2 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatowany w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



Wykres 47.

Zmiany zawartości chromu w oleju eksploatacyjnym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

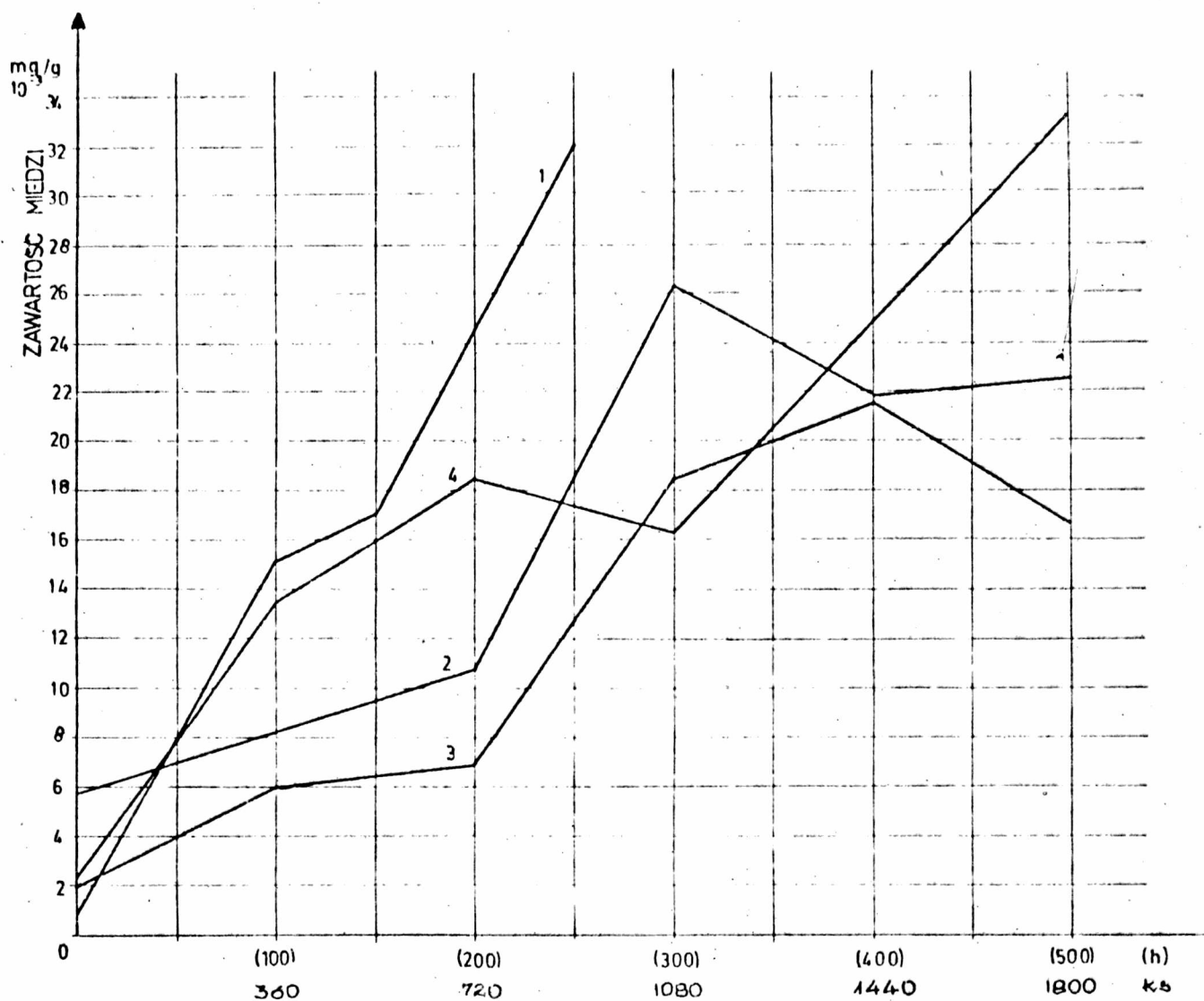
- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



Wykres 48.

Zmiany zawartości miedzi w oleju eksploatacyjnym w cyklach
360 ks /100 godz/

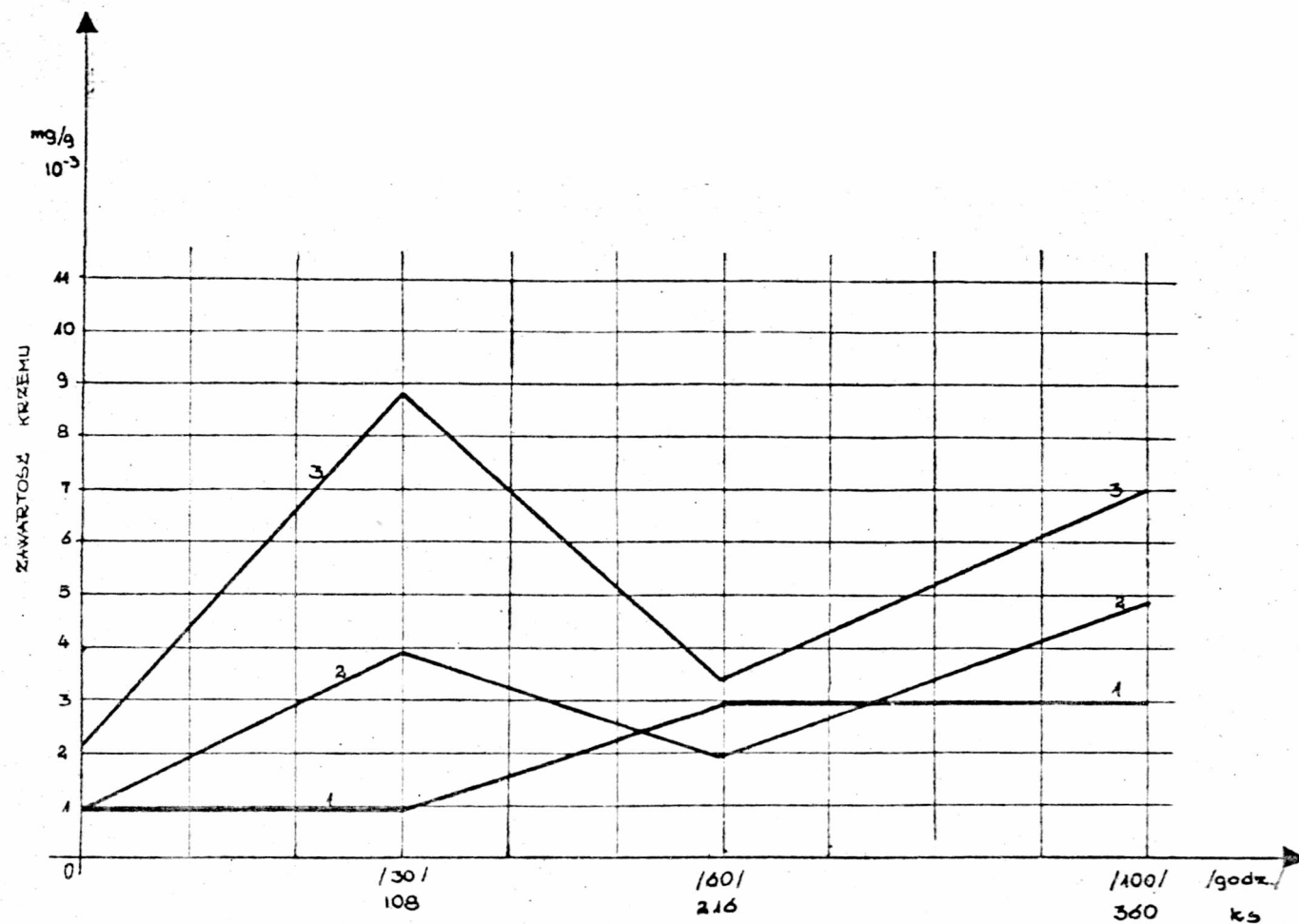
- 1 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



Wykres 49.

Zmiany zawartości miedzi w oleju eksploatacyjnym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

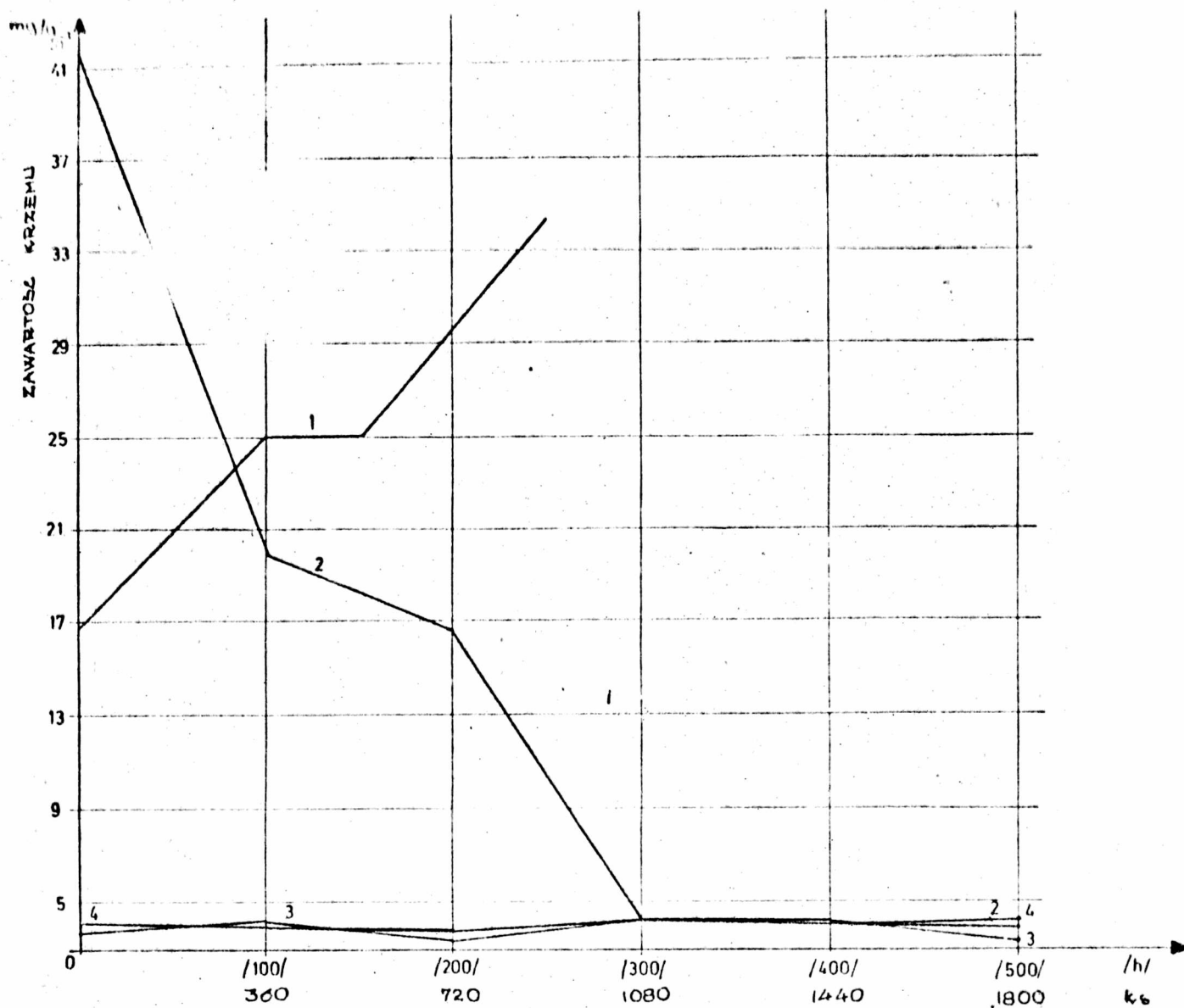
- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



Wykres 50.

Zmiany zawartości krzemu w oleju eksploatacyjnym w cyklach
360 ks /100 godz/

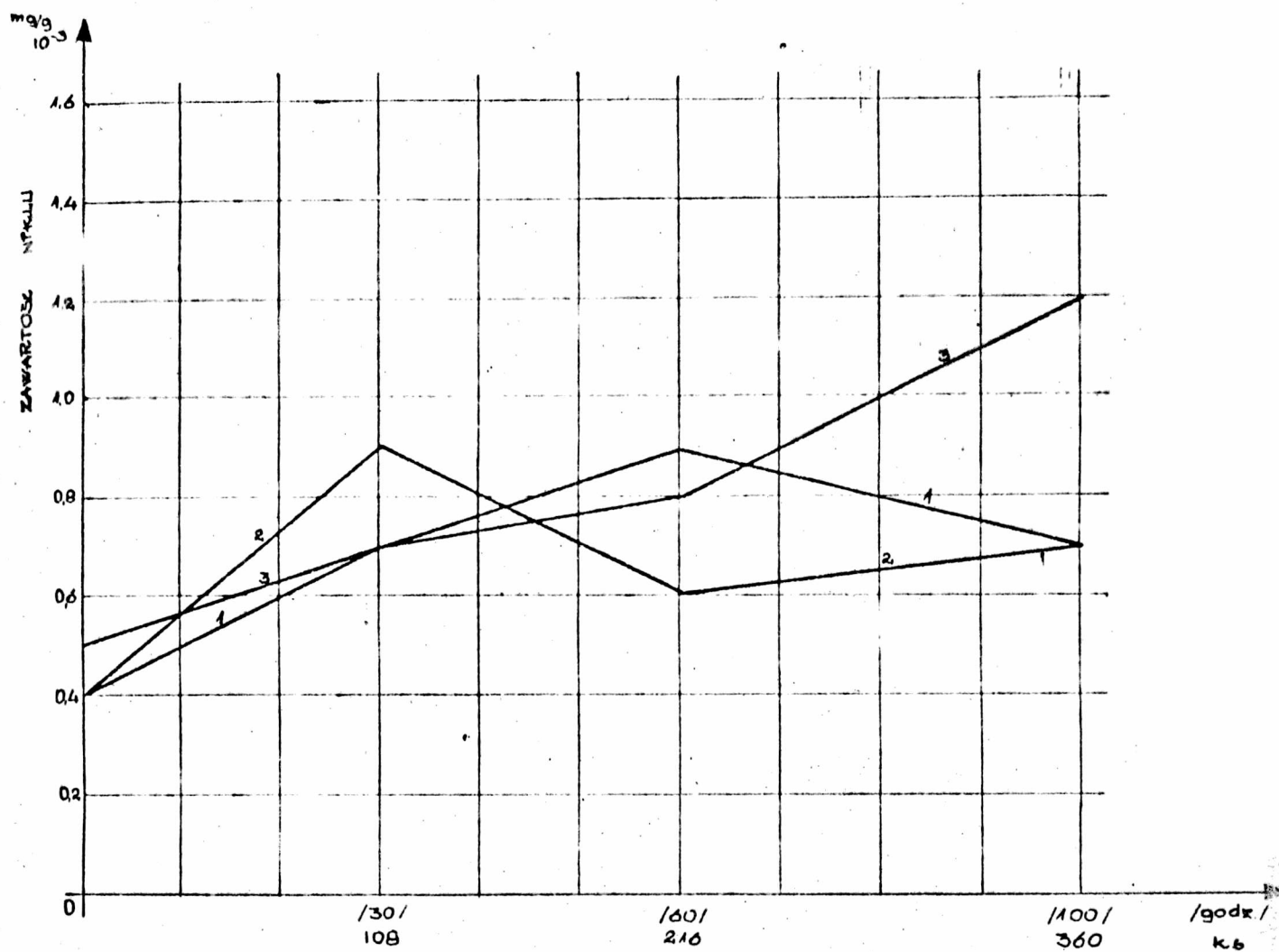
- 1 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 360 ks /100 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 360 ks /100 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w piątym cyklu 360 ks /100 godz/



Wykres 51.

Zmiany zawartości krzemu w oleju eksploatacyjnym w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

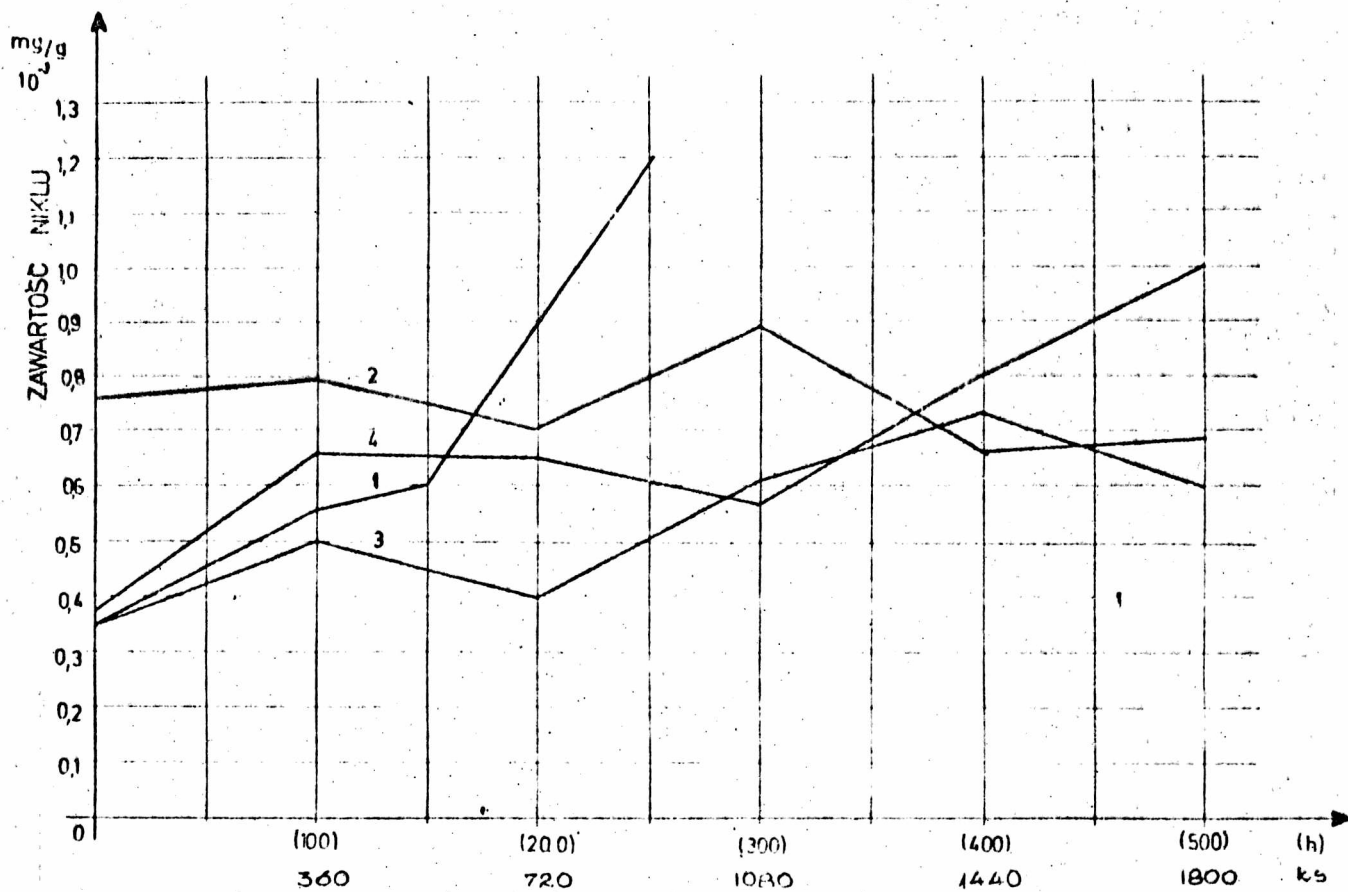
- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



Wykres 52.

Zmiany zawartości niklu w oleju eksploatawanym w cyklach
360 ks / 100 godz/

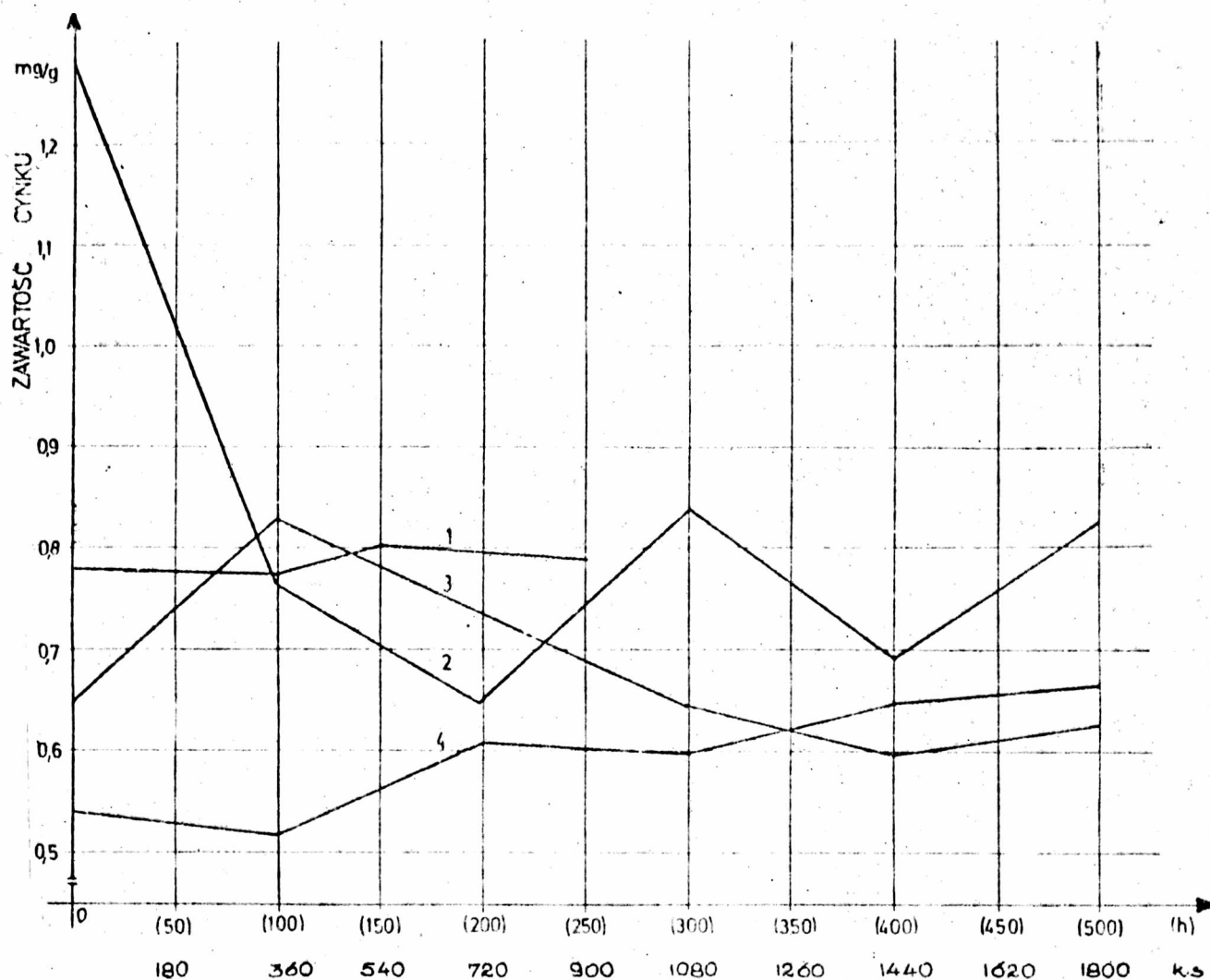
- 1 - olej eksploatawany w pierwszym cyklu 360 ks / 100 godz/
- 2 - olej eksploatawany w trzecim cyklu 360 ks / 100 godz/
- 3 - olej eksploatawany w piątym cyklu 360 ks / 100 godz/



Wykres 53.

Zmiany zawartości niklu w oleju eksploatacyjnym w cyklach
900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

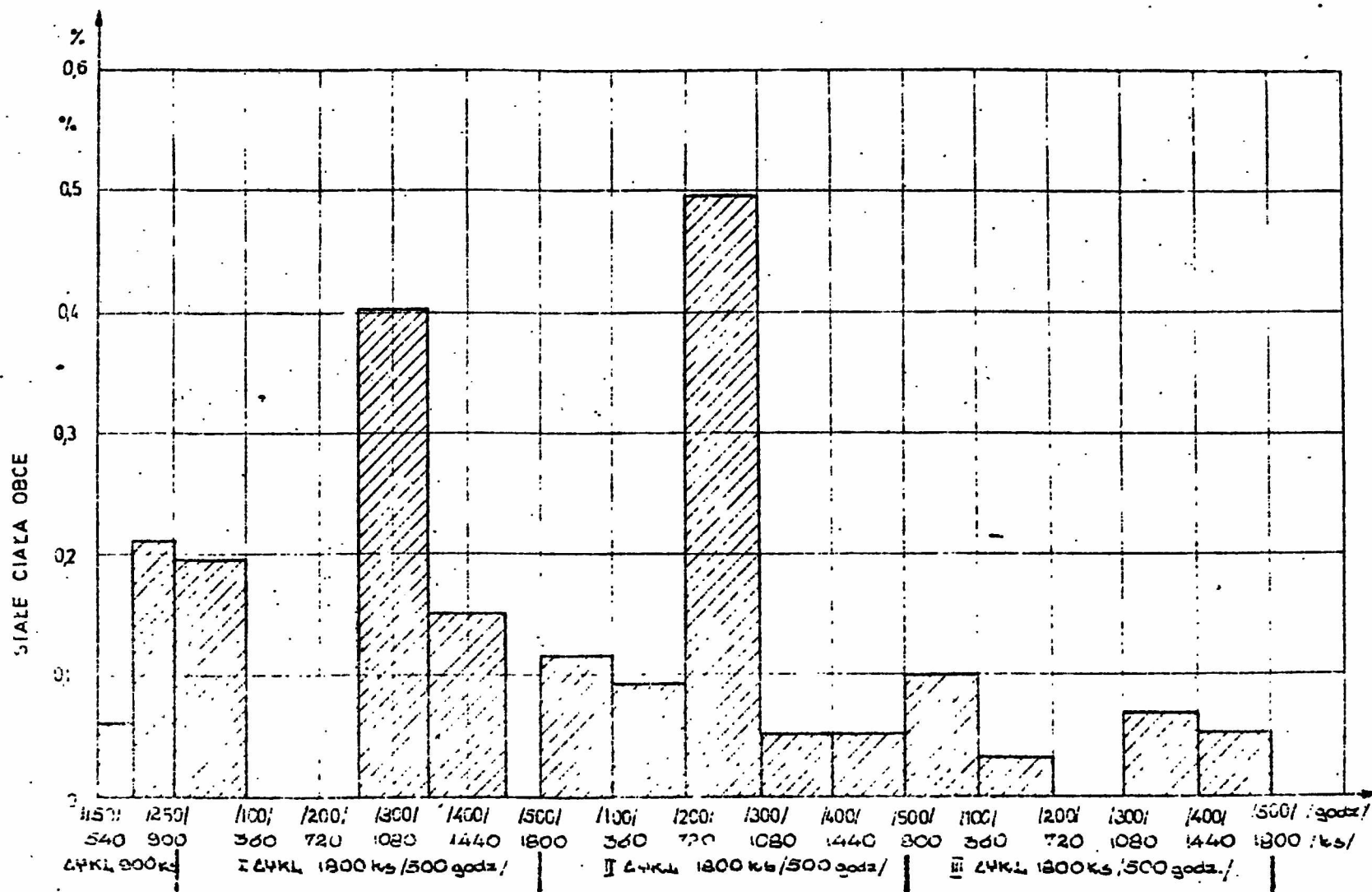
- 1 - olej eksploatacyjny w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatacyjny w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatacyjny w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatacyjny w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



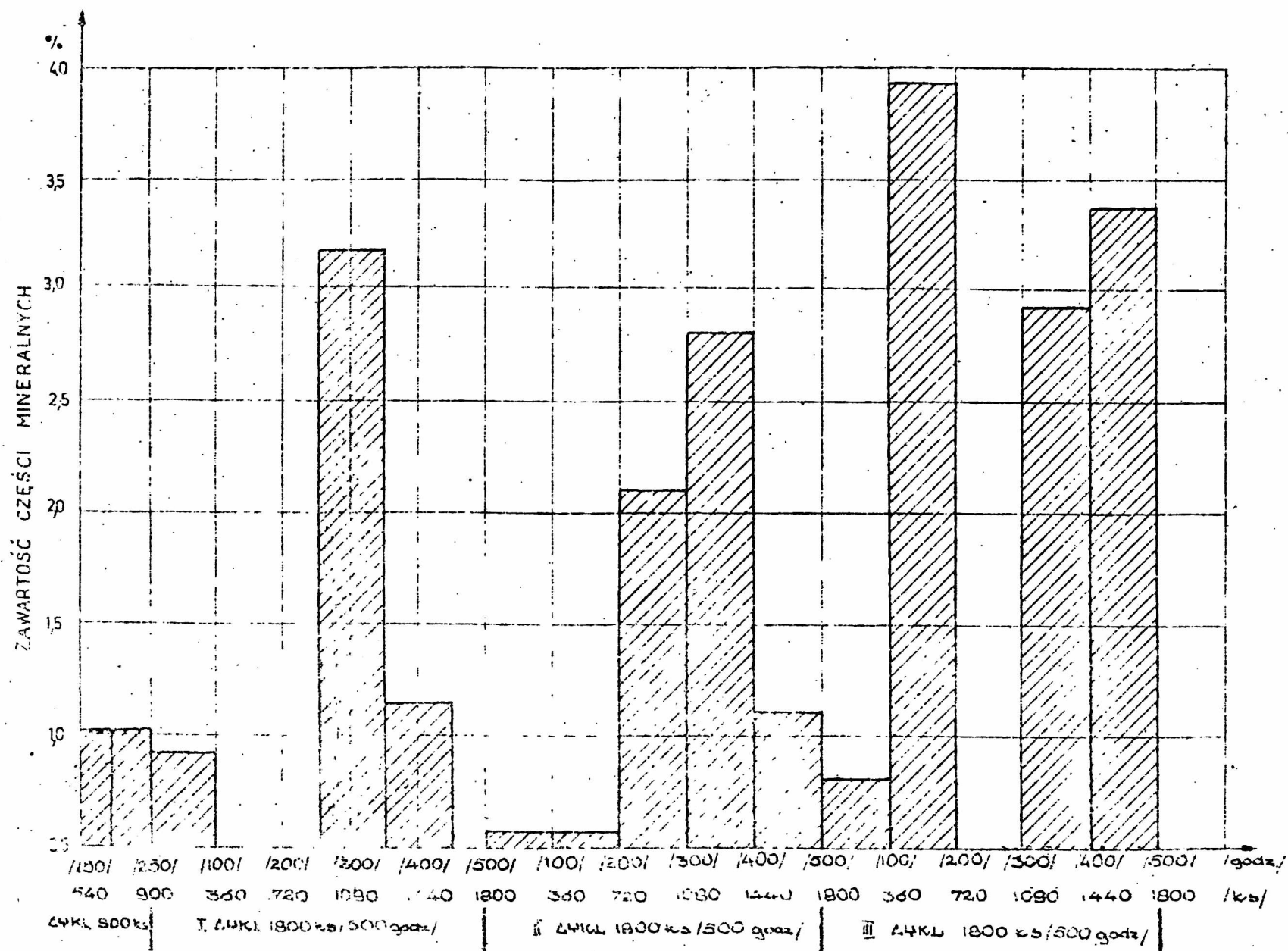
Wykres 54.

Zmiany zawartości cynku w oleju eksploatowanym w cyklach
900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz/

- 1 - olej eksploatowany w cyklu 900 ks /250 godz/
- 2 - olej eksploatowany w pierwszym cyklu 1800 ks /500 godz/
- 3 - olej eksploatowany w drugim cyklu 1800 ks /500 godz/
- 4 - olej eksploatowany w trzecim cyklu 1800 ks /500 godz/



Wykres 55. Zawartość stali obcych na wkładach filtracyjnych eksploatowanych w cyklach 900 ks i 1800 ks /250 i 500 godz./



Wykres 35. Zawartość części mineralnych na wkładach filtracyjnych eksloatowanych w cyklach 100 s i 1200 s / 250 i 500 godz /

Lista odbiorców

1. Biblioteka Główna i Ośrodek Informacji
Naukowo-Technicznej Politechniki Wrocławskiej 1 egz.
2. Biblioteka i Ośrodek Informacji Instytutu Chemii
i Technologii Nafty i Węgla Politechniki
Wrocławskiej 1 egz.
3. Promotor 1 egz.
4. Recenzenci 2 egz.
5. Autor 1 egz.

	* N *	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		D.N.S.V.N.N.B.N								1.5.0.3
	Rozpocz. pr.	Zakończ. pr.	Opubl. pr.		Instytut		Nr tematu			
	1.0.7.3	0.9.7.7			1.0.3		1.5.1.0.8.7.7.0.2			
Nr zlecenia		Nr archiwalny								
		1.0.3./K-2.9.6./7.7*								
Symbol UKD		77: Inst.Chem. Technol.Nafty PWR MNSzWiT								
665.637.6 621.436		Olej smarowy Silnik wysokoprężny Diesla								
		pol.								
Opis bibliograficzny										
Kułażyński Marek Badania stabilności oleju smarowego w silnikach wysokoprężnych. Komunikaty Inst.Chem.Technol.Nafty PWR 1977 nr 296 150 s. 57 wydr. 22 tabl. bibliogr. 97 poz. /maszyn.powiel./. Rożprawa doktorska Politechnika Wrocławska Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Wrocław Promotor : Doc.dr hab.inż. Józef Lipman										
Charakter pracy: stosowana Materiały odpłatne B										
Rozpowszechnienie -										

Analiza dokumentacyjna

◁D Określono zmiany własności fizykochemicznych oleju Superol 11 WW, jak również zmiany własności smarnych oraz składu strukturalno-grupowego. Oznaczono zawartość w oleju zanieczyszczeń metalicznych. Na podstawie zawartości zanieczyszczeń metalicznych określono intensywność zużycia elementów konstrukcyjnych silnika. Stwierdzono najintensywniejsze zużycie uszczelniających pierścieni tłokowych oraz tuleji karbowodowej, zaś w mniejszym stopniu tłok i tuleja cylindrowa. W przeprowadzonych badaniach ustalono, że w czasie pracy oleju w cyklach 500 godz. należy układy filtracyjne wymieniać co 100 godz. Przeprowadzone badania pozwoliły na przedłużenie okresu eksploatacji oleju ze 100 do 500 godz. Wyniki uzyskane z pomiaru pewnych charakterystycznych węzłów analitycznych pozwoliły przy zastosowaniu metod matematycznych na hipotetyczne określenie żywotności oleju, które wynosi 900 godz.

Imię i Nazwisko autora analizy

si 900 godz.

Słowa kluczowe

◁S

olej silnikowy, eksploatacja, silnik wysoko-
prężny

**0480*00*



◁A _____ *B _____ *C _____ *D _____

*E _____ *F _____ *G _____ *H _____

Tylko PRL	CINTE	APW	Podpis red.	Podpis asyst. d/s badań.	Potwierdzenie przyjęcia poprawki.	Potwierdzenie przyjęcia karty w Oddziale Dokumentacji.
me	me	me				
Wpisać TAK lub NIE						