

The prospects of evaluation of selected engine lubricating oil parameters with the use of thermoanalysis methods

Abstract: One of the most important process in the internal combustion engine, which has the influence on durability and reliability, but also on fuel consumption and emission, is the lubrication of all engine kinematic pairs. For the sake of cylinder liner lubrication method and character, it is unavoidable to get the lubricating oil to the combustion chamber. As a consequence the lubricating oil takes part in the combustion process. In the paper the prospects of evaluation of selected engine lubricating oil parameters, such as crystallization temperature, self ignition temperature or thermal decomposition products, are presented.

Keywords: engine lubrication oil, thermal analysis

Możliwości oceny wybranych właściwości silnikowych olejów smarowych za pomocą metod termooanalitycznych

Streszczenie: Jednym z ważniejszych procesów, mającym wpływ m.in. na trwałość i niezawodność silnika oraz na zużycie paliwa i emisję toksycznych składników spalin, jest proces smarowania wszystkich węzłów tarcia. Ze względu na sposób i charakter smarowania tulei cylindrowej nieuniknione jest przedostawanie się części oleju smarowego do komory spalania, przez co poza samym procesem smarowania, bierze on również częściowo udział w procesie spalania. W artykule przedstawiono możliwości wykorzystania metod termooanalitycznych do określenia wybranych właściwości oleju takich jak np. temperatura krystalizacji, temperatura samozapłonu, produkty rozkładu termicznego.

Słowa kluczowe: silnikowe oleje smarowe, analiza termiczna

1. Wprowadzenie

Do kluczowych zadań silnikowego oleju smarowego zaliczyć można m.in. zapewnienie ciągłego filmu olejowego między powierzchniami współpracujących elementów węzłów kinematycznych w szerokim zakresie temperatur przy jednoczesnym minimalizowaniu strat tarcia a także uszczelnianie wybranych węzłów kinematycznych, odprowadzanie ciepła, ochrona przed korozją, utrzymywanie czystości silnika, itd. Wymienione funkcje nie zmieniły się na przestrzeni lat, zmienił się natomiast ich charakter, co jest związane z dynamicznym rozwojem silników spalinowych. Już realizacja podstawowej funkcji, jaką jest smarowanie węzłów tarcia, uległa znacznym zmianom. W silnikach obserwuje się tendencję określaną angielskim sformułowaniem "downsizing", która związana jest bezpośrednio z wymaganiami zmniejszenia zużycia paliwa, a tym samym emisji dwutlenku węgla. Praktyczna realizacja tej tendencji polega na zmniejszaniu pojemności skokowej silnika, przy zachowaniu wartości parametrów użytecznych, co uzyskuje się najczęściej przez zastosowanie doładowania. Jednocześnie poprawie ulegają najczęściej przebiegi krzywych charakterystyk silnika spalinowego, np. krzywej momentu obrotowego w warunkach charakterystyki zewnętrznej, lub zwiększenie powierzchni obszarów wysokiej sprawności

na charakterystyce ogólnej silnika. Dla samej konstrukcji silnika oznacza to znaczne zwiększenie stopnia skomplikowania jego budowy a także zwiększenie podstawowych obciążeń mechanicznych i termicznych jakie oddziałują na poszczególne elementy mechaniczne silnika. Jednocześnie oczekuje się od producentów zwiększenia niezawodności i trwałości silników. Niektóre z wyżej wymienionych wymagań stoją często ze sobą w opozycji. Np. redukcję zużycia paliwa można osiągnąć przez zastosowanie oleju o niskiej lepkości, jednak do uzyskania wymaganej minimalnej grubości filmu olejowego konieczne jest zapewnienie odpowiednio dużej lepkości oleju smarowego. Wszystko to sprawia, że zarówno przed konstruktorami silników, ale także przed ośrodkami zajmującymi się rozwojem środków smarowych stawiane są nowe wyzwania techniczne i technologiczne.

Nie mniej ważnym celem rozwoju współczesnych silników spalinowych jest zmniejszenie ich oddziaływania na środowisko, głównie przez zmniejszenie emisji toksycznych składników spalin. Wewnątrzsilnikowe metody ograniczania emisji od dawna są niewystarczające i dlatego konieczne stało się stosowanie pozasilnikowych układów oczyszczania spalin. Wprowadzanie kolejnych uregulowań prawnych ograniczających maksymalną emisję toksycznych składników spalin silników, powoduje, że pozasilnikowe układy oczyszczania

spalin stają się coraz bardziej rozbudowane. Coraz większą rolę odgrywa także precyzyjna kontrola warunków ich pracy. Również w tym aspekcie pojawia się kwestia zastosowania odpowiedniego oleju smarowego. Mimo dążenia do wyeliminowania zjawiska przedostawania się oleju smarowego do układu wylotowego silnika, czy to w formie ciekłej, czy też już jako produktów jego utleniania w komorze spalania niestety całkowite wyeliminowanie tego zjawiska jest niemożliwe – możliwa jest tylko jego minimalizacja. Źródłem przedostawania się oleju smarowego do układu wylotowego silnika może być wiele - analiza przyczyn nie jest jednak przedmiotem niniejszej publikacji. Nawet niewielka ilość oleju o nieodpowiednim składzie chemicznym lub nieodpowiednich właściwościach, może w krótkim czasie doprowadzić do zaburzenia prawidłowego funkcjonowania układu oczyszczania spalin. Przykładem wpływu oleju silnikowego na układ oczyszczania spalin są układy filtrów cząstek stałych silników o zapłonie samoczynnym. Aby uniknąć trwałego zapchania, i tym samym zaburzenia prawidłowej pracy filtra cząstek stałych, konieczne jest stosowanie olejów o niskiej zawartości popiołów siarczanowych (SA), tzw. olejów typu low saps. I tak dla norm ACEA C2/C3 zawartość SA musi być mniejsza od 0,8 %, natomiast dla kategorii olejów ACEA C1/C4 < 0,5 %. Nadmierna zawartość siarki i fosforu w oleju smarowym również będzie prowadzić do negatywnego wpływu na działanie układów oczyszczania spalin, np. trójfunkcyjnego reaktora katalicznego w silnikach o zapłonie iskrowym i utleniającego reaktora katalicznego w silnikach o zapłonie samoczynnym.

Wraz ze zwiększającymi się wymaganiami stawianymi olejom smarowym koniecznością staje się coraz precyzyjniejsze określanie ich właściwości fizykochemicznych oraz składu chemicznego. Autorzy postanowili zaprezentować możliwość wykorzystania niektórych metod analizy termicznej do określania wybranych parametrów olejów smarowych, takich jak temperatura krzepnięcia, temperatura koksovania, temperatura samozapłonu, ciepło właściwe, a także określenia produktów rozkładu termicznego oleju.

2. Wybrane metody analizy termicznej

Pod pojęciem metod analizy termicznej rozumie się metody stosowane do pomiaru zmian właściwości materiałów pod wpływem zmieniającej się temperatury. Zmiany temperatury w czasie badania określone są wcześniej tzw. programem temperaturowym, który najczęściej zakłada stałą szybkość zmiany temperatury, np. przyrost 5°C/min lub program wielosegmentowy, gdzie dodatkowo może zostać wprowadzony segment np. izotermiczny lub segment chłodzenia.

Podstawowe obszary analizy termicznej to badanie przebiegu reakcji chemicznych i przemian

fazowych, wyznaczanie parametrów termodynamicznych i kinetycznych reakcji, określanie jakościowego oraz ilościowego składu fazowego i chemicznego materiałów, a także wyznaczanie temperatury przemian polimorficznych oraz trwałości termicznej badanego materiału [2, 3,4]. W zależności od użytej metody stosuje się różne rodzaje gazów reakcyjnych jako atmosfery w jakiej próbka poddawana jest badaniu. Wykorzystanie gazów obojętnych, takich jak np. argon, który nie wchodzi w reakcję z badaną próbką, umożliwia identyfikację substancji wydzielających się podczas rozkładu termicznego próbki. Natomiast, podczas badania przemian zachodzących w próbce podczas jej utleniania, celowe jest zastosowanie atmosfery tlenowej (bądź syntetycznego powietrza).

Wśród metod termoanalitycznych można wymienić m.in.:

- termiczną analizę różnicową (DTA),
- różnicową kalorymetrię skaningową (DSC),
- termograwimetrię (TG),
- termograwimetrię różnicową (DTG),
- wykrywanie wydzielania się gazu, analizę termocząsteczkową (EGA) oraz termiczną analizę emanacyjną (ETA),
- termodylatometrię (TD),
- analizę termomechaniczną (TMA),
- termoelektrometrię,
- termomagnetometrię,
- termooptometrię,
- itd [13].

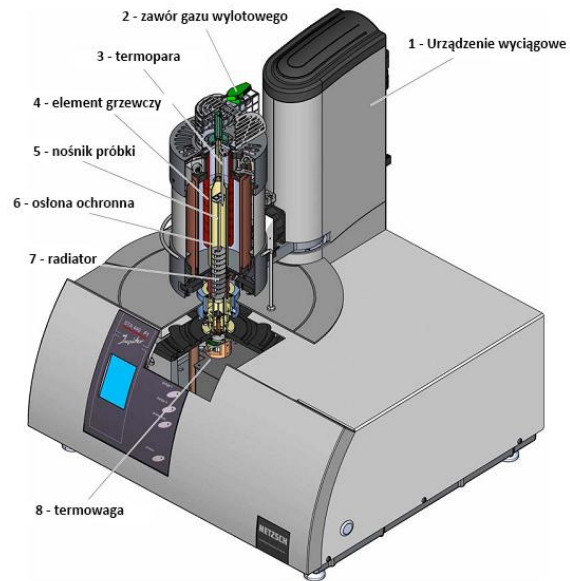
Aby uzyskać jak najszerszą wiedzę o zmianach zachodzących w badanej próbce, najczęściej stosuje się połączenie kilku metod termoanalizy, np. DSC + TG.

Do badań wybranych parametrów silnikowych olejów smarowych autorzy zaproponowali wykorzystanie połączenia różnicowej kalorymetrii skaningowej, termograwimetrii oraz spektrometru masowego.

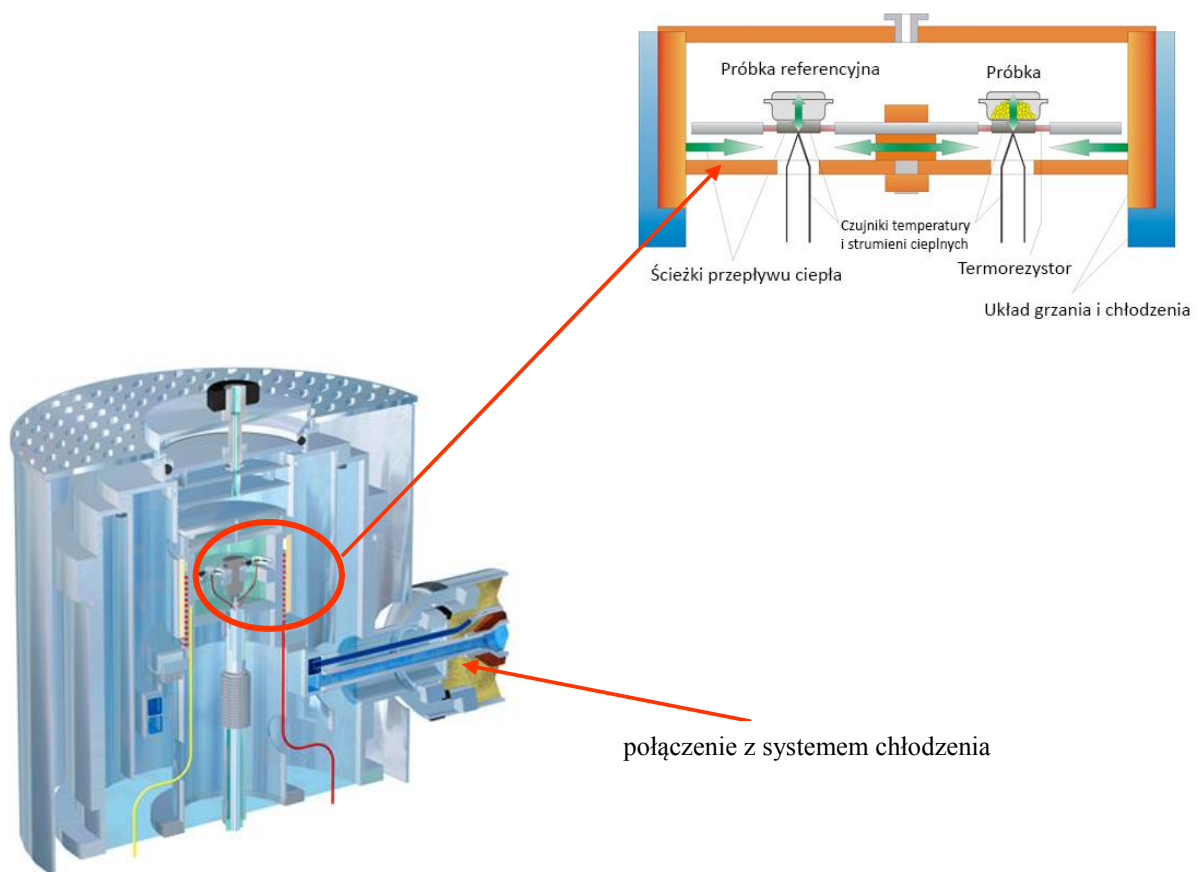
Istotą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) jest określenie zmian różnicy strumieni ciepłych do badanej próbki i próbki odniesienia pod wpływem działania określonego programu temperaturowego. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje kalorymetrów skaningowych:

- z kompensacją mocy,
- z przepływem ciepła.

Schemat budowy oraz układ pomiarowy analizatora termicznego STA 449 F1 Jupiter firmy NETZSCH przedstawiono na rys. 1 i rys. 2.

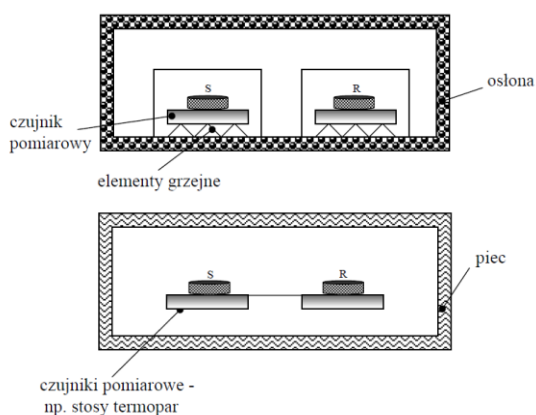


Rys. 1. Schemat budowy analizatora termicznego STA 449 F1 Jupiter [10].



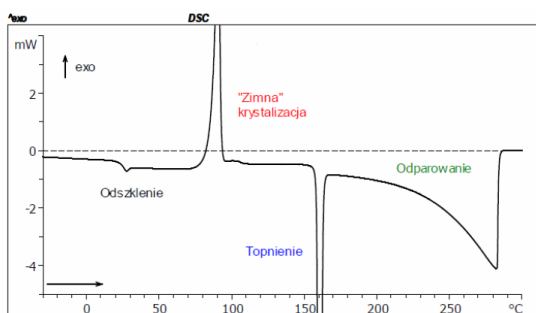
Rys. 2 Układ pomiarowy analizatora DSC 204 F1 [10].

Różnice w rozmieszczeniu próbki badanej i referencyjnej w obu rodzajach pieców przedstawiono na rys. 3. Dokładniejszy opis różnic działania obu rodzajów pieców można znaleźć w literaturze [8].



Rys. 3. Schematy rozmieszczenia komór pomiarowych różnicowych kalorymetrów skaningowych DSC: a) z kompensacją mocy, b) z przepływem ciepła.

Wynikiem pomiaru metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej jest termogram z wyznaczoną krzywą DSC, która jest zależnością zmierzonej różnicy strumieni ciepłych między próbką i próbką referencyjną od czasu lub temperatury. Przykładowy przebieg krzywej DSC zobrazowano na rys. 4.



Rys. 4. Przykładowa krzywa DSC [5].

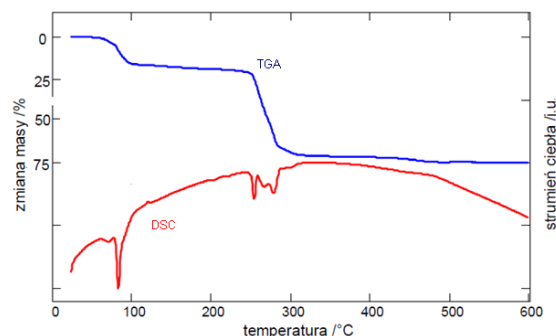
Na krzywej DSC można wyróżnić tzw. odcinki quasi-liniowe, stopnie (zeszklenie) i piki (topnienie, krystalizacja, odparowanie). Wykorzystując analizę otrzymanego wykresu, poza określeniem zachodzących przemian, można określić pole powierzchni pod pikiem danej przemiany, co następnie umożliwia określenie efektu cieplnego tej przemiany, np. entalpię krystalizacji. Na krzywej DSC, w zależności od materiału próbki poddanej badaniu oraz od warunków badania możliwe jest zaobserwowanie m.in. następujących przemian:

- topnienie bez rozkładu (pik endotermiczny),
- topnienie z egzotermicznym rozkładem powstałej fazy ciekłej,
- topnienie z endotermicznym rozkładem powstałej fazy ciekłej,
- krystalizacja (pik egzotermiczny),
- polimorfizm,

- zeszklenie,
- odparowanie, suszenie, sublimacja, utlenianie.

Za pomocą metody termogravimetrycznej (TG) określa się zmiany masy próbki badanego materiału w wyniku działania zmiennej temperatury o założonym programie temperaturowym. Analiza termogravimetryczna oparta jest na założeniu, że badana próbka ulega w czasie ogrzewania określonym przemianom fizycznym bądź chemicznym. O ile w przemianach fizycznych bierze udział wyłącznie sama próbka, to w przypadku zachodzenia przemian chemicznych mogą brać udział składniki atmosfery gazowej, co należy uwzględnić jeszcze na etapie planowania eksperymentu.

Wynikiem analizy termogravimetrycznej jest krzywa termogravimetryczna (TG) przedstawiająca zależność masy próbki od czasu lub temperatury pomiaru. Analizę przebiegu krzywej TG ułatwia jej uzupełnienie krzywą DSC, która umożliwia precyzyjne wyznaczenie poszczególnych etapów rozkładu termicznego próbki widocznej na krzywej TG. Dzięki nałożeniu na krzywą TG krzywej DSC, możliwe jest określenie czy przemiana termiczna miała charakter egzo- czy endotermiczny. Przykładowy termogram TG z nałożoną krzywą DSC został przedstawiony na rys. 5.



Rys. 5. Przykładowy termogram TG z nałożoną krzywą DSC [5].

Poprzez zastosowanie techniki TG-DSC sprzężonej z kwadropolowym spektrometrem masowym mamy dodatkowo możliwość identyfikacji substancji lotnych z badanego materiału oraz korelację czasową z sygnałami TG-DSC/DTA pochodzącymi z analizatora termicznego. Zasada działania spektrometru masowego oparta jest na rozdzielaniu zjonizowanych atomów lub cząsteczek substancji ze względu na ich wartość stosunku m/q (m-masa, q-ładunek jonu) i rejestrowaniu widma mas. Z otrzymanego widma mas wyznacza się wartości mas oraz względną zawartość składników badanej substancji.

Spektrometria mas służy przede wszystkim do:

- identyfikacji związków chemicznych i ich mieszanin,

- ustalania struktury związków chemicznych i ich składu pierwiastkowego
- precyzyjnego ustalania składu złożonych mieszanin związków o wysokich masach molowych w badaniach materiałowych i chemii polimerów.

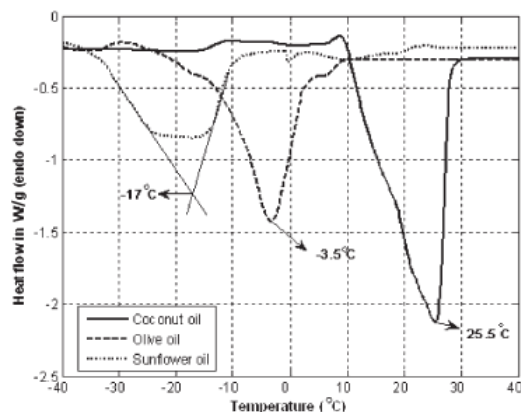
Działanie tradycyjnego spektrometru mas opiera się na odchyłaniu strumienia jonów badanej substancji w polu elektrycznym. Wszystkie cząsteczki analizowane w spektrometrze mas muszą mieć ładunek elektryczny. Wewnątrz spektrometru mas panuje próżnia, dzięki czemu ruch jonów nie jest zakłócany przez zderzenia z cząsteczkami gazów.

Pierwszym przedziałem spektrometru mas jest źródło jonów. Urządzenie to przeprowadza substancje analizowane w jony unoszące się w fazie gazowej. Zjonizowane cząsteczki przechodzą do dalszych przedziałów spektrometru mas, gdzie formowana jest wiązka jonów. Wiązka ta jest kierowana do analizatora masy.

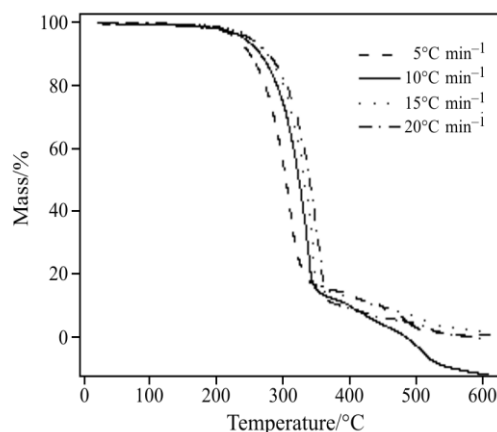
Analizator masy rozdziela jony ze względu na stosunek ich masy do ładunku. Jony kierowane są do detektora, który zamienia w sposób ilościowy sygnał w postaci prądu jonowego na sygnał elektryczny, który jest rejestrowany przez komputer w postaci widma stosunku masy do ładunku elektrycznego (nazywanego często widmem masowym).

3. Parametry olejów smarowych

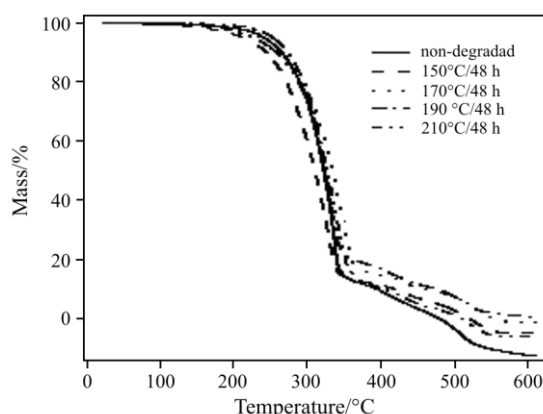
Jednym z podstawowych kryteriów przydatności oleju jako środka smarowego jest jego zachowanie w niskich temperaturach. Szczególnie ważna jest temperatura krzepnięcia, poniżej której, ze względu na zmianę stanu skupienia, olej nie będzie mógł być dostarczony do węzłów tarcia i tym samym nie będą spełnione warunki konieczne do wytworzenia w tych węzłach tarcia płynnego. Dzięki wykorzystaniu metody DSC można bardzo dokładnie wyznaczyć temperaturę krzepnięcia dowolnej cieczy [6, 9], o ile temperatura ta znajduje się w zakresie temperatur roboczych pieca DSC. Temperatura krzepnięcia olejów smarowych w większości przypadków jest wyższa niż -40°C , a co za tym idzie zakres pomiarowy pieca najczęściej nie jest przeszkodą wykonania pomiarów. W wybranych modelach pieców DSC, które wykorzystują ciekły azot jako medium chłodzące, zakres pomiarowy może dochodzić nawet od -180°C . Dla poprawienia dokładności wyznaczenia temperatury krzepnięcia eksperyment należy przeprowadzać zarówno dla chłodzenia i podgrzewania badanej próbki. Dodatkowo można przeprowadzać badania dla różnych szybkości nagrzewania/chłodzenia, np. 1, 5 i $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Przykładowe krzywe DSC z przedstawionym zakresem temperatury krzepnięcia dla trzech różnych olejów roślinnych przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Krzywe DSC z widocznymi pikami krzepnięcia dla trzech rodzajów olejów roślinnych [7].



Rys. 7 Krzywe TG dla oleju smarowego zarejestrowane przy różnych szybkościach grzania [11].



Rys. 8 Krzywe TG syntetycznego oleju po 48 godzinach degradacji w różnych temperaturach [11].

Równie ważnym kryterium przydatności oleju smarowego jest jego zachowanie w wysokich temperaturach. Poza samą charakterystyką lepkościową

[1, 12] bardzo ważnym parametrem jest temperatura koksowania, powyżej której olej smarowy, ze względu na zmiany chemiczne zachodzące w jego budowie, traci możliwość zapewniania ciągłego filmu olejowego, co w dłuższym czasie będzie prowadzić do nadmiernego zużycia, bądź też nawet do awaryjnego uszkodzenia wężła tarcia [9, 11]. Także temperatura zapłonu oleju smarowego jest ważnym kryterium, szczególnie we współczesnych wysoko doładowanych silnikach, w których maksymalne temperatury są znacznie wyższe niż w przypadku silników wolnoobrotowych [11]. Wykorzystując połączenie DSC z TG i spektrometru masowego, możliwe jest nie tylko określenie wyżej wymienionych temperatur [6, 11, 12], ale również skutków rozpadu termicznego lub utleniania oleju smarowego, takich jak popioły [1, 9]. Wiedza na temat produktów takiego rozpadu lub utleniania może być cenną wskazówką do modyfikacji składu i budowy oleju smarowego pod kątem niedestrukcyjnego oddziaływania na poza silnikowe układy oczyszczania spalin.

Dzięki precyzji opisywanych dotychczas metod TG i DSC wydaje się być wskazane ich zastosowanie do określenia zmian zachodzących w silnikowym oleju smarowym w czasie jego eksploatacji,

co w przyszłości może być impulsem do wprowadzenia odpowiednich modyfikacji w jego składzie i budowie, których efektem byłaby możliwość wydłużenia okresu eksploatacji oleju smarowego bez pogarszania jego właściwości.

4. Podsumowanie

Metody analizy termicznej znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach nauki np. dotyczących biopaliw, ale także i przemysłu np. tworzyw sztucznych, metalurgii czy farmacji. Również w szeroko rozumianym pojęciu recyklingu metody analizy termicznej znajdują szerokie zastosowanie. Są zatem metodami bardzo uniwersalnymi, a jednocześnie bardzo precyzyjnymi w odniesieniu do wszystkich zastosowań.

Celowe wydaje się być zwrócenie uwagi na wykorzystanie termicznych metod analizy w badaniach nad rozwojem silnikowych olejów smarnych, zarówno w aspektach właściwości reologicznych, jak i ekologicznych. W niniejszej pracy wskazano również kilka możliwych kierunków, którymi powinien podążać rozwój silnikowych olejów smarowych.

Nomenclature/Skróty i oznaczenia

DSC	Differential Scanning Calorimetry/różnicowa kalorymetria skaningowa
DTA	Differential Thermoanalysis/różnicowa analiza termiczna
DTG	Differential Thermogravimetry/termogravimetria różnicowa
TGA	Thermogravimetric Analysis/analiza termogravimetryczna
EGA	Thermo molecular analysis/analiza termocząsteczkowa

ETA	Emanation thermal analysis/emanacyjna analiza termiczna
TD	Thermo dilatometry/termodylatometria
TMA	Thermomechanical analysis/analiza termomechaniczna
SA	Sulphate ash/popiół siarczanowy
ACEA	Association des Constructeurs Europeens d'Automobiles/Asocjacja Europejskich Konstruktorów Samochodowych

Bibliography/Literatura

- [1] Abou El Naga H.H, Salem A.E.M.: Testing the thermooxidation of lubricating oils via differential thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, Iiol. 32 (1987), pp. 1401-1413.
- [2] Balcerowiak W.: Kurs analizy termicznej. Część I: DSC – ciepło właściwe, ciepło przemian. *Laboratorium 5/2007*, pp.10-13.
- [3] Balcerowiak W.: Kurs analizy termicznej. Część II: DSC – temperatura przemian, wzorowanie, analityka. *Laboratorium 6/2007*, pp.10-13.
- [4] Balcerowiak W.: Kurs analizy termicznej. Część III: Termogravimetria. *Laboratorium 7-8/2007*, pp. 32-35.
- [5] Balcerowiak W.: Różnicowa kalorymetria skaningowa i termo grawimetria – aspekty teoretyczne i praktyczne. *Materiały V Szkoły Analizy Termicznej (SAT'08)*, AGH Kraków i PTKAT, Zakopane (2008), pp.20-25.
- [6] Giavarini C., Pochetti F.: Characterization of petroleum products by DSC analysis. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 5 (1973) pp. 83-94.
- [7] Govindapillai A., Jayadas N. H., Bhasi M.: Analysis of the pour point of coconut oil as a lubricant base stock using differential scanning calorimetry, *Lubrication Science* 21/2009, pp.13-26.
- [8] Höhne G.W.H., Hemminger W., Flammersheim H.J.: *Differential scanning calorimetry. An introduction for practitioners*, Springer Verlag, Heidelberg, 1996.
- [9] Karacan Ö., Kök M.V., Karaaslan U.: Dependence of thermal stability of an engine lubricating oil on usage period. *Journal of*

-
- Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 55 (1999), pp. 109-114.
- [10] Materiały szkoleniowe firmy NETZSCH.
- [11] Santos J.C.O, Oliveira A.D, Silva C.C, Silva J.D.S., Souza A.G, Lima L.N: Kinetic and activation thermodynamic parameters on thermal decomposition of synthetic lubricant oils. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 87 (2007) 3, pp. 823–829.
- [12] Santos J.C.O, Sobrinho E.V., de Souza A.G, dos Santos I.M.G, da Conceição M.M: Thermal, spectroscopic and rheological study of mineral base lubricating oils. 3^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2004.
- [13] Stoch L.: Przegląd metod analizy termicznej, Materiały Konferencyjne II Szkoły Analizy Termicznej SAT'98, Zakopane 1998.

Ms Rostek Ewa, M.Sc. – specialist at Motor Transport Institute in Warsaw.

Mgr inż. Ewa Rostek – specjalista w Instytucie Transportu Samochodowego w Warszawie



Mr Babiak Maciej, DEng. – Doctor in the Faculty of Machines and Transport at Poznan University of Technology.

Dr inż. Maciej Babiak – adiunkt na Wydziale Maszyn Roboczych i Transportu Politechniki Poznańskiej.

