

**Kasper GÓRNY\***, **Arkadiusz STACHOWIAK\***,  
**Przemysław TYCZEWSKI\***, **Wiesław ZWIERZYCKI\***

## **PRZYCZYNY RÓŻNIC ZUŻYCIA W OLEJACH POLIESTROWYCH ORAZ W ICH MIESZANINACH Z CZYNNIKIEM CHŁODNICZYM**

### **THE REASONS FOR DIFFERENCES IN WEAR VOLUME IN POLYESTER OILS AND POLYESTER OILS/REFRIGERANT MIXTURES**

#### **Słowa kluczowe:**

sprężarka chłodnicza, zużycie, mieszanina olej/czynnik chłodniczy

#### **Key words:**

refrigeration compressor, wear, oil/refrigerant mixture

#### **Streszczenie**

W węzłach tarcia sprężarek chłodniczych zawsze znajduje się mieszanina oleju i czynnika chłodniczego. W artykule przedstawiono wyniki badań modelowego

---

\* Politechnika Poznańska, Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, Polska, tel. (0-61) 665 2236,  
e-mail: kasper.gorny@put.poznan.pl, arkadiusz.stachowiak@put.poznan.pl,  
przemyslaw.tyczewski@put.poznan.pl, wieslaw.zwierzycki@put.poznan.pl.

węzła ślizgowego smarowanego olejami i mieszaninami różnych olejów poliestrowych z tej samej klasy lepkości ISO VG 32 z czynnikiem chłodniczym R134a. Stwierdzono znaczące różnice zużycia zarówno po testach samych olejów, jak i mieszanin z R134a.

Przeprowadzono badania spektralne badanych olejów. Potwierdzono, że są to oleje poliestrowe zawierające dodatki uszlachetniające (ditiiofosforan). Dodatkowo w oleju POE1 wykryto dodatek z ugrupowaniami siarkowymi (najprawdopodobniej dyspergator sulfonianowy). Stwierdzono, że obecność tego dodatku w oleju POE1 jest przyczyną mniejszego zużycia skojarzenia modelowego smarowanego tym olejem, jak również mieszaniną POE1/R134a. Badania profilometryczne zużytych powierzchni potwierdziły skuteczność tego dodatku.

## WPROWADZENIE

Z uwagi na wymuszone przepisami prawa [L. 1] stosowanie nowych ekologicznych czynników chłodniczych konieczne jest prawidłowe dobranie nowych lub istniejących olejów smarowych. Dobór powinien być poparty oceną właściwości smarnych mieszanin oleju z czynnikiem chłodniczym.

Wcześniejsze analizy autorów [L. 2, 3] pozwoliły na stwierdzenie, że w węzłach tarcia sprężarek chłodniczych zawsze występuje mieszanina oleju smarowego z czynnikiem chłodniczym. Jej skład zależy od temperatury oleju, ciśnienia czynnika chłodniczego oraz czasu wzajemnego oddziaływania tych substancji.

Wieloletnie statystyki prowadzone na całym świecie wskazują, że ponad 70% uszkodzeń tłokowych sprężarek chłodniczych spowodowanych jest oddziaływaniem mieszaniny olej–czynnik chłodniczy o nieodpowiednich właściwościach smarnych [L. 4].

Wcześniejsze publikacje autorów dotyczyły metody badań i stanowiska badawczego do modelowych badań tribologicznych w warunkach pracy sprężarek chłodniczych [L. 5, 6]. Przedstawiono również serię badań umożliwiających ocenę właściwości smarnych mieszanin olejów smarowych i czynników chłodniczych [L. 7, 8].

Celem tej pracy jest ocena właściwości smarnych i ustalenie przyczyny różnic zużycia w olejach poliestrowych oraz w ich mieszaninach z czynnikiem chłodniczym R134a.

## BADANIA ZUŻYCIOWE W MIESZANINACH OLEJ/CZYNNIK

Stosunkowo mała różnorodność (na polskim rynku) olejów smarowych do sprężarek chłodniczych z czynnikiem R134a umożliwiła wykonanie badań porównawczych dla trzech różnych olejów (różnych producentów) w tej samej klasie lepkości ISO VG 32 [L. 9–11]. Właściwości wybranych olejów przedstawiono w Tabeli 1.

**Tabela 1. Właściwości olejów poliestrowych dla R134a [9–11]**

Table 1. The properties of polyester oils for R134a [9-11]

Typ oleju	Właściwości					
	Lepkość [mm <sup>2</sup> /s]		Gęstość w 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	Temperatura zapłonu [°C]	Temperatura płynięcia [°C]	Współczynnik ceny [% ceny POE1]
	40°C	100°C				
POE1	32	6,0	981	250	-54	100
POE2	31,2	6,0	1006	243	-48	120
POE3	32	6,1	1007	240	-48	107

Do oceny właściwości smarnych olejów wykorzystano wartość zużycia objętościowego próbek modelowego wężła rolka–klocek badanego w warunkach umożliwiających osiągnięcie mierzalnego ubytku materiału w relatywnie krótkim czasie. Opis modelowej pary tarcia przedstawiono w pracy [L. 5]. Dla osiągnięcia założonego efektu zastosowano wymuszenia charakterystyczne dla warunków eksploatacji sprężarek chłodniczych, takich jak: duża zawartość czynnika w oleju, duże obciążenie wężła, mała prędkość względna elementów skojarzenia (parametry odpowiadające rozruchowi sprężarki po długim postoju) (Tab. 2).

**Tabela 2. Zestawienie parametrów badań dla mieszanin olejów smarowych z grupy POE z czynnikiem chłodniczym R134a**

Table 2. Test parameters for tribological tests of POE/R134a mixtures

Parametr	Jednostka	Wartość
Prędkość ślizgania	[m/s]	0,5
Obciążenie wężła tarcia	[N]	120
Sposób wytwarzania mieszaniny oleju smarowego z czynnikiem chłodniczym	–	bez ograniczania dostępu czynnika chłodniczego
Ciśnienie czynnika chłodniczego	MPa	0,5
Czas przeprowadzania testów zużyciowych	[min]	20
Czas wytwarzania mieszaniny oleju smarowego z czynnikiem chłodniczym	[min]	40

Ponieważ badania realizowano w ekstremalnych warunkach eksploatacji, oceny właściwości smarnych dokonano w sposób porównawczy. Testy zużyciowe wykonano w mieszaninach różnych olejów stanowiących dla siebie zamienniki (ta sama klasa lepkości VG ISO 32) z czynnikiem chłodniczym R134a (oznaczenia POE1/R134a, POE2/R134a oraz POE3/R134a). Wykonano również badania w tych samych warunkach wyłącznie olejów (oznaczenia POE1, POE2 oraz POE3). Ciśnienie w tych testach wywierano powietrzem (nie tworzy mieszaniny z olejami poliestrowymi) [L. 12]. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 3. Uznano, że spośród badanych substancji smarujących, przy identycznych warunkach, ta ma lepsze właściwości smarne, dla której skutki wywołane takim samym wymuszeniem (obciążenie, prędkość, skład mieszaniny) są mniejsze (mniejsze zużycie objętościowe).

**Tabela 3. Wyniki badań olejów poliestrowych dla R134a**

Table 3. Test results after tribological tests of oils for R134a

Lp.	Medium smarujące	Średnie zużycie objętościowe [mm <sup>3</sup> ]	Odchylenie standardowe [mm <sup>3</sup> ]
1	POE1	0,96	0,37
2	POE1/R134a	31,25	4,74
3	POE2	1,78	0,33
4	POE2/R134a	49,43	9,33
5	POE3	5,43	2,18
6	POE3/R134a	67,90	13,41

Stwierdzono znaczące różnice zużycia objętościowego próbek po testach z olejami, które w praktyce są wzajemnymi zamiennikami. Jako przesłankę do takiej oceny potraktowano fakt, że średnia wartość zużycia jednej serii wyników we wszystkich badanych przypadkach jest poza zakresem zmienności wyników badań drugiej serii. Najmniejsze zużycie wystąpiło dla oleju POE1 i wyniosło średnio 0,96 mm<sup>3</sup>. W przypadku oleju POE2 zużycie było większe średnio o 85%. Natomiast dla oleju POE3 wzrost zużycia wyniósł aż 465%. Kolejność olejów wynikająca z rosnącej wartości zużycia jest następująca: POE1, POE2 i POE3.

Wykazano również znaczące różnice zużycia objętościowego dla badanych mieszanin POE/R134a. Najmniejsze zużycie wystąpiło dla mieszaniny POE1/R134a i wyniosło średnio 31,25 mm<sup>3</sup>. W przypadku mieszaniny POE2/R134a zużycie było większe średnio o 63% i wyniosło 49,43 mm<sup>3</sup>, natomiast dla mieszaniny POE3/R134a średnio o 117% i wyniosło 67,90 mm<sup>3</sup>. We wszystkich analizowanych przypadkach stwierdzono, że zużycie próbek po testach w mieszaninie olej – czynnik chłodniczy jest wyraźnie (od 12 do 32 razy) wyższe niż dla samego oleju.

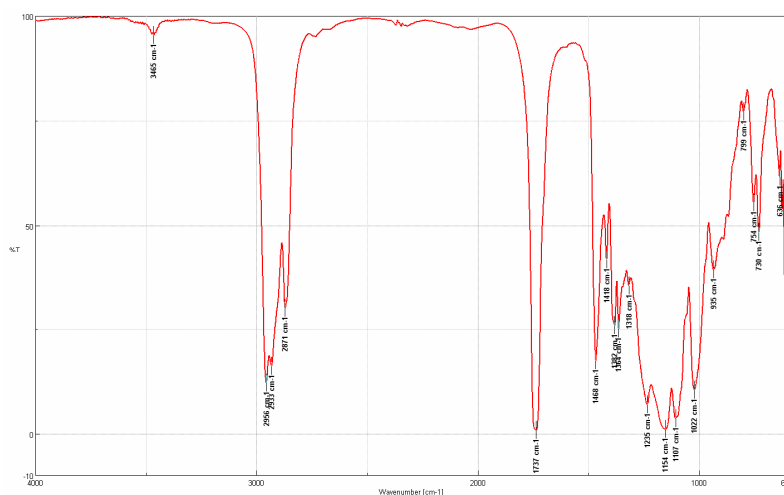
### IDENTYFIKACJA PRZYCZYN RÓŻNIC ZUŻYCIA

Znaczące różnice zużycia między wzajemnymi zamiennikami olejów smarowych przeznaczonych do współpracy z czynnikiem chłodniczym R134a spowodowały potrzebę wskazania przyczyn takiego stanu. W tym celu przeprowadzono badania spektrofotometryczne składu dla olejów POE1, POE2 oraz POE3. Przeprowadzono również badania profilometryczne oraz wykonano zdjęcia powierzchni w kierunku poprzecznym w najgłębszym miejscu śladu zużycia na próbkach w kształcie klocka po próbach w mieszaninie z czynnikiem R134a.

Dla trzech olejów poliestrowych dedykowanych do współpracy z czynnikiem chłodniczym R134a wykonano badania spektrofotometryczne. Zastosowano dwie metody analityczne: spektrofotometrię w zakresie światła podczer-

wonego (spektrofotometr FTIR 6200 firmy JASCO) i spektrometrię Ramana (spektrometr NRS 5100 firmy JASCO). Pomiary z wykorzystaniem spektrofotometrii FTIR wykonano metodą odbiciową z użyciem kryształu z selenku cynku, przy: zakresie spektralnym –  $4000\div 600\text{ cm}^{-1}$ , rozdzielczości –  $4\text{ cm}^{-1}$  oraz liczbie skanów – 15. Z kolei pomiary z wykorzystaniem spektrometrii Ramana wykonano przy: zakresie pomiarowym –  $100\div 3500\text{ cm}^{-1}$ , rozdzielczości –  $4\text{ cm}^{-1}$ , czasie wzbudzenia – 10 s, liczbie powtórzeń – 4 oraz długości fali lasera wzbudzającego  $\lambda = 532\text{ nm}$ . Interpretacji widm dokonano w oparciu o bibliotekę widm KnowItAll® firmy BIO-RAD oraz dane literaturowe [13].

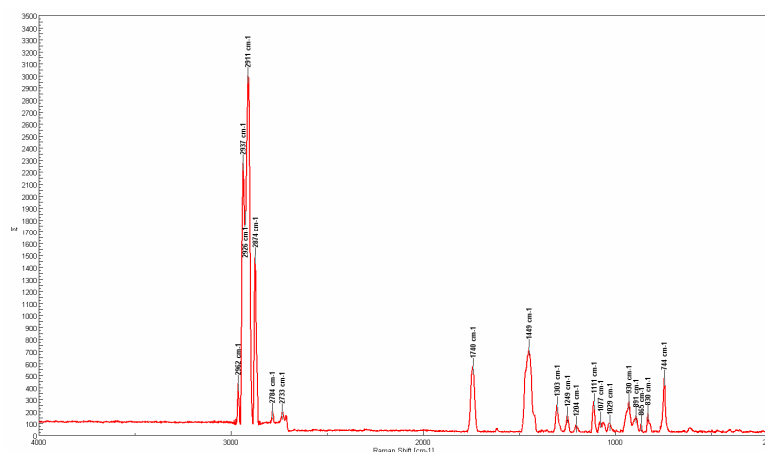
Na podstawie zarejestrowanych widm IR olejów POE1, POE2 oraz POE3 stwierdzono, że każda z próbek pod względem chemicznym jest długołańcuchowym estrem. Świadczą o tym silne pasma występujące przy:  $1737\text{ cm}^{-1}$  (drżania rozciągające grupy C=O), w zakresie  $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  (trzy pasma odpowiadające drżaniom rozciągającym wiązań C-O-C) oraz słabe pasmo przy  $3465\text{ cm}^{-1}$  (nadton C=O) (przykład dla oleju POE1 na **Rysunku 1**).



**Rys.1. Widmo IR oleju smarowego POE1**

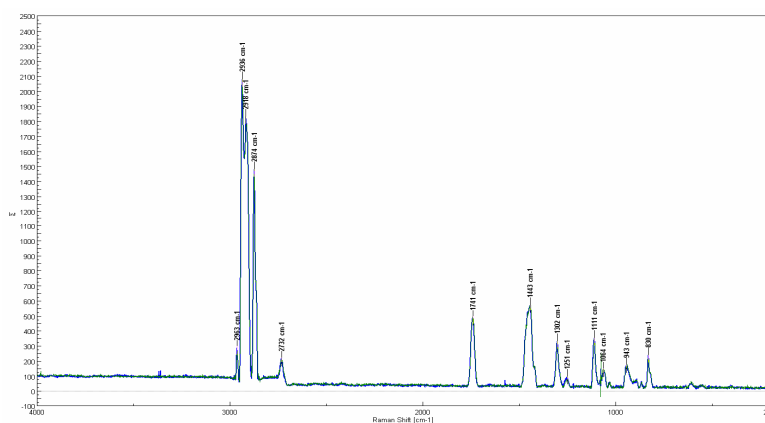
Fig. 1. The IR spectrum of POE1 oil

Do zidentyfikowania składu chemicznego olejów smarowych wykorzystano także, komplementarną do spektroskopii FTIR, spektroskopię ramanowską. Widma Ramana olejów smarowych POE1, POE2 oraz POE 3 przedstawiono na **Rysunkach 2 i 3**.



**Rys. 2. Widmo Ramana oleju smarowego POE 1**

Fig. 2. The Raman spectrum of POE1 oil



**Rys. 3. Porównanie widm Ramana oleju smarowego POE2 (kolor zielony) i POE3 (kolor niebieski)**

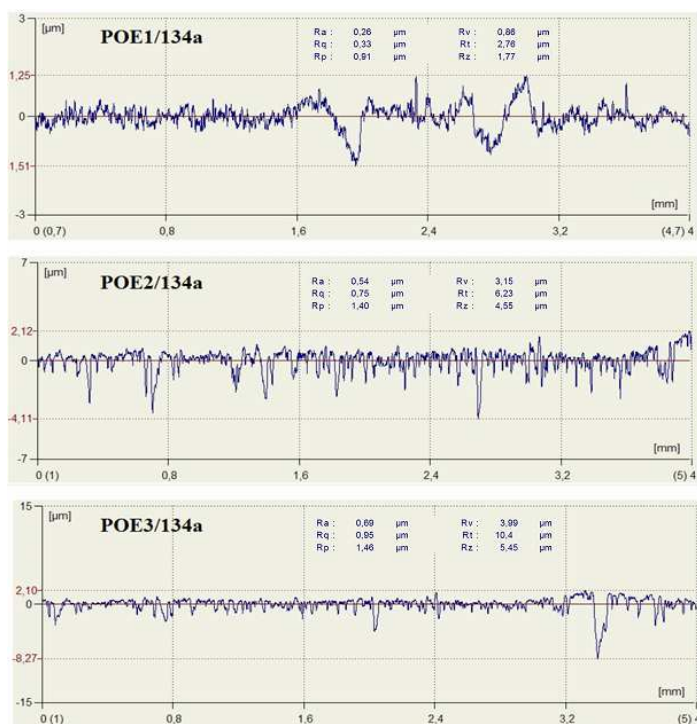
Fig. 3. Comparison of the Raman spectrum of POE2 (green) and POE3 (blue) oils

Stwierdzono, że widma Ramana olejów smarowych POE2 i POE3 są bardzo podobne (**Rys. 3**). Oprócz pasm charakterystycznych dla długołańcuchowych węglowodorów w widmie olejów występują pasma charakterystyczne dla estrów. Są to pasma: przy  $1741\text{ cm}^{-1}$  (średnio intensywne, odpowiadające drganiom rozciągającym C=O) oraz przy ok.  $1250$  i  $1111\text{ cm}^{-1}$  (drgania rozciągające asymetryczne i symetryczne grupy C-O). W widmie oleju smarowego POE1 oprócz wymienionych pasm zidentyfikowano pasma położone przy liczbach falowych  $1204$  i  $744\text{ cm}^{-1}$ , których nie było w widmach olejów POE2 i POE3. Obecność tych pasm powiązano z zawartością w oleju związków siarki zawierających strukturę -SO<sub>2</sub>-.

Na podstawie przeprowadzonych badań spektralnych można stwierdzić, że wszystkie badane oleje smarowe są olejami estrowymi zawierającymi dodatki uszlachetniające. We wszystkich olejach zidentyfikowano (metodą spektroskopii FTIR) pasma pochodzące najprawdopodobniej od wielofunkcyjnego dodatku – ditiofosforanu. W oleju POE1 zastosowano najprawdopodobniej jeszcze dodatek uszlachetniający zawierający w swej strukturze ugrupowania siarkowe (np. dyspergator sulfonianowy).

W celu zidentyfikowania potencjalnego oddziaływania obecnych w oleju POE1 dyspergatorów na proces zużywania wykonano badania profilometryczne w kierunku poprzecznym w najgłębszym miejscu śladu zużycia na próbkach po testach w mieszaninach: POE1/R134a, POE2/R134a oraz POE3/R134a (Rys. 4). Wykorzystano profilometr Carl Zeiss ME-10.

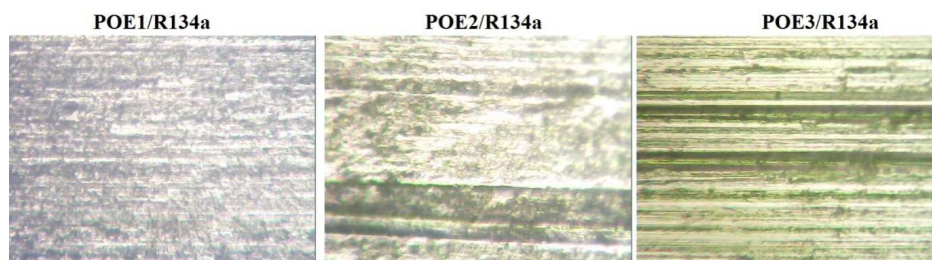
Porównując największą wysokość profilu Rz, można zauważyć, że najmniejszą wartość zmierzono dla próbki POE1/R134a i wynosiła ona 2,76  $\mu\text{m}$ . Z kolei dużo większe wartości można zauważyć dla próbek badanych w mieszaninie POE2/R134a (6,23  $\mu\text{m}$ ) oraz dla POE3/R134a (10,40  $\mu\text{m}$ ).



Rys. 4. Wyniki badań profilometrycznych śladu zużycia na próbkach w kształcie klocka po testach zużyciowych w mieszaninach: POE1/R134a, POE2/R134a oraz POE3/R134a  
 Fig. 4. Profilometry results of scars on block samples after tribological tests in POE1/R134a, POE2/R134a and POE3/R134a mixtures

Porównując wartości parametru  $R_v$  (głębokość najniższego wgłębienia profilu), najmniejszą głębokość wgłębienia stwierdzono w przypadku śladu zużycia po badaniach w mieszaninie POE1/R134a ( $0,86 \mu\text{m}$ ). Głębokość najniższego wgłębienia profilu  $R_v$  dla mieszaniny POE2/R134a wyniosła  $3,15 \mu\text{m}$ , natomiast dla mieszaniny POE3/R134a ( $3,99 \mu\text{m}$ ).

Na **Rysunku 5** przedstawiono zdjęcia powierzchni w kierunku poprzecznym w najgłębszym miejscu śladu zużycia na próbkach po testach w mieszaninach: POE1/R134a, POE2/R134a oraz POE3/R134a.



**Rys. 5.** Zdjęcia śladu zużycia na próbkach w kształcie klocka po testach zużyciowych w mieszaninach: POE1/R134a, POE2/R134a oraz POE3/R134a

**Fig. 5.** Photos of scars on block samples after tribological tests in POE1/R134a, POE2/R134a and POE3/R134a mixtures

Na śladach zużycia próbek po badaniach w mieszaninach POE2/R134a oraz POE3/R134a widać rysy mogące świadczyć o ściernym działaniu dużych cząstek zużycia lub aglomeratów tych cząstek. Dla POE1/R134a nie zaobserwowano wyraźnych śladów takiego działania. Fakt ten może wynikać z zastosowania w oleju POE1 dyspergatora.

Badane oleje poliestrowe różnych producentów będące wzajemnymi zamiennikami różnią się dość znacząco ceną (**Tab. 1**). Najtańszy spośród badanych środków smarowych jest olej POE1. Olej POE2 jest od niego droższy o 20%, natomiast olej POE3 o 7%. Potencjalny użytkownik może podejmować decyzję zakupu oleju poliestrowego dedykowanego do współpracy z czynnikiem chłodniczym R134a na podstawie ceny. Należy zwrócić uwagę, że najdroższy olej wcale nie gwarantuje najlepszych właściwości smarnych.

## PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono wyniki oceny właściwości smarnych olejów poliestrowych przeznaczonych do współpracy z obecnie powszechnie stosowanym czynnikiem R134a. Badania porównawcze wykonano dla trzech różnych olejów o tej samej klasie lepkości stanowiących dla siebie zamienniki oraz mieszanin tych olejów z czynnikiem chłodniczym R134a. Wykorzystano węzeł tarcia



o styku skoncentrowanym typu rolka–klocek. Jako miarę oceny przyjęto zużycie objętościowe próbek w kształcie klocka. Przedstawione w pracy wyniki badań upoważniają do sformułowania następujących wniosków:

- Zużycie po próbach w mieszaninie olej–czynnik chłodniczy jest kilkakrotnie wyższe niż w przypadku samego oleju. Ponadto stwierdzono znaczące różnice zużycia węzła tarcia smarowanego samymi olejami (POE1, POE2 i POE3) oraz mieszaninami tych olejów z czynnikiem chłodniczym R134a (POE1/R134a, POE2/R134a i POE3/R134a).
- Przyczyną znaczących rozbieżności między właściwościami smarnymi badanych olejów poliestrowych oraz ich mieszanin z czynnikiem chłodniczym R134a może być obecność w oleju POE1 dodatku uszlachetniającego zawierającego w swej strukturze ugrupowania siarkowe (np. dyspergator sulfonianowy).
- Skuteczność dyspergatora dodanego do oleju POE1 potwierdza brak wyraźnych śladów zużycia ściernego w postaci głębokich rys, co świadczy o braku dużych aglomeratów produktów zużycia w objętości środka smarnego.

Reasumując powyższe rozważania, można stwierdzić, że obecność odpowiednio dobranego zestawu dodatków uszlachetniających może polepszyć właściwości smarne samych olejów oraz mieszanin olej–czynnik chłodniczy.

## LITERATURA

1. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 517/2014 z dnia 16 kwietnia 2014 r. w sprawie fluorowanych gazów cieplarnianych i uchylenia rozporządzenia (WE) nr 842/2006.
2. Górny K., Tyczewski P., Zwierzycki W.: Problem powstawania mieszaniny oleju smarowego i czynnika chłodniczego w węzłach tarcia sprężarek chłodniczych. *Tribologia* nr 5, s. 59–68 (2011).
3. Górny K., Tyczewski P., Zwierzycki W.: Specyficzne właściwości oleju sprężarkowego w układach chłodniczych, *Inżynieria Rolnicza*, z. 1 (141), t. 1, s. 65–74 (2013).
4. Paliwoda. A: Uszkodzenia i awarie sprężarek chłodniczych. *Technika Chłodnicza i Klimatyzacja*, nr 3 (1999).
5. Górny K., Tyczewski P., Zwierzycki W.: Description of the experimental method and procedure of model wear test of refrigeration compressors' parts. *Solid State Phenomena*, 225, 85 (2014).
6. Górny K., Stachowiak A., Tyczewski P., Zwierzycki W.: Wear test stand for oils applied in refrigerating compressors. *Problemy Eksploatacji*, nr 2, s. 53–60 (2014).
7. Górny K., Tyczewski P., Zwierzycki W.: Wear tests of sliding surfaces in the environment of mixtures of lubricating oils and refrigerants. *Advances in Science and Technology – Research Journal*, Vol. 8, No. 21, pp. 49–53 (2014).

8. Górny K., Stachowiak A., Tyczewski P., Zwierzycki W.: Zużycie tribologiczne węzłów tarcia sprężarek chłodniczych smarowanych olejami poliestrowymi. Chłodnictwo: organ Naczelnej Organizacji Technicznej, nr 7 (2014).
9. [www.produkty.totalpolska.pl/karty/nw/PLANETELF%20ACD.pdf](http://www.produkty.totalpolska.pl/karty/nw/PLANETELF%20ACD.pdf) (dostęp 28.07.2014 r.)
10. [www.fuchslubricants.com/Content/downloads/14858\\_Refrigeration%20Oils%20Brochure.pdf](http://www.fuchslubricants.com/Content/downloads/14858_Refrigeration%20Oils%20Brochure.pdf) (dostęp 28.07.2014 r.)
11. [www.bitzer.de/eng/products/docu/doc\\_det/5](http://www.bitzer.de/eng/products/docu/doc_det/5) (dostęp 28.07.2014 r.)
12. Takesue M., Tominaga S.: Wear and Scuffing Characteristics of Polyvinylether (PVE) in an HFC Atmosphere. International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Paper 440 (1998).
13. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS: [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) (dostęp 02.03.2015 r.).

### Summary

**Friction pairs of refrigeration compressors are always lubricated by an oil/refrigerant mixture. This paper presents the results of wear amounts after tribological tests of different polyester oils from the same viscosity class ISO VG 32 and polyester oils/refrigerant R134a mixtures. Results showed a significant difference in wear after test with just oils as well as with mixtures with R134a. Spectral studies of tested oils were performed. It was confirmed that these are all polyester oils containing additives (dithiophosphate). In addition, in POE1 oil, the additive with sulfur groups (most likely a dispersant sulfonate) was detected. It has been found that the presence of the additive in the oil POE1 causes less wear in the friction node lubricated with both oil and a mixture POE1/R134a. The profilometric study of the used surface confirmed the effectiveness of the detected additive.**