



**POLITECHNIKA  
BYDGOSKA**  
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

**RADA NAUKOWA DYSZYPLINY INŻYNIERIA  
MECHANICZNA**

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**mgr inż. Małgorzata Malinowska**

**BADANIE I ANALIZA WPŁYWU WYBRANYCH  
DODATKÓW ROŚLINNYCH NA PARAMETRY  
EKSPLOATACYJNE OLEJU SMARNEGO  
STOSOWANEGO W SILNIKACH OKRĘTOWYCH**

***Research and Analysis of the Influence of  
Selected Vegetable Additives on the Operational  
Parameters of Marine Engine Oil***

DZIEDZINA: NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE  
DYSZYPLINA: INŻYNIERIA MECHANICZNA

**PROMOTOR PRACY**

dr hab. inż. Łukasz Muślewski, prof. PBŚ  
Wydział Inżynierii Mechanicznej  
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

**PROMOTOR POMOCNICZY**

dr hab. inż. Marietta Markiewicz, prof. PBŚ  
Wydział Inżynierii Mechanicznej  
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

**Bydgoszcz, 2026**



*Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi,  
Panu dr. hab. inż. Łukaszowi Muślewskiemu, prof. PBŚ,  
za opiekę naukową, cenne wskazówki, merytoryczne uwagi oraz życzliwość.*

*Dziękuję Pani Promotor pomocniczej,  
dr hab. inż. Marietcie Markiewicz, prof. PBŚ, za wszystkie uwagi.*

*Szczególne podziękowania kieruję do Dziekana Wydziału Mechanicznego  
Uniwersytetu Morskiego w Gdyni, Pana prof. dr. hab. inż. Andrzeja Miszczaka,  
za przychylność oraz umożliwienie korzystania z infrastruktury laboratoryjnej  
Wydziału Mechanicznego Uniwersytetu Morskiego w Gdyni.*

*Szczególne podziękowania kieruję do mojej Mamy za nieustające wsparcie,  
wiarę we mnie oraz ogromną pomoc. To dzięki Jej trosce i zaangażowaniu  
mogłam się kształcić, rozwijać i odważnie realizować swoją drogę naukową.*

*Z całego serca dziękuję mojemu mężowi za miłość, cierpliwość, wyrozumiałość  
oraz siłę, którą dawał mi każdego dnia. Jego obecność i rozmowy były dla mnie  
największym oparciem w chwilach zwątpienia.*

*Wszystkim, którzy byli przy mnie w czasie powstawania tej rozprawy, składam  
szczerze podziękowania.*

*Pracę dedykuję Jadzi i Julci.*



## SPIS TREŚCI

<b>1. Wprowadzenie i geneza pracy</b> .....	7
<b>2. Przegląd literatury oraz analiza aktualnego stanu wiedzy</b> .....	10
<b>3. Założenia rozprawy</b> .....	22
3.1. Uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej.....	22
3.2. Cel rozprawy .....	22
3.3. Hipoteza rozprawy.....	23
3.4. Zakres rozprawy .....	23
<b>4. Program badań</b> .....	25
<b>5. Wielokryterialna ocena jakości użytkowej olejów roślinnych</b> .....	28
5.1. Wielokryterialna metoda hierarchicznej analizy problemów decyzyjnych (AHP).....	30
5.2. Metoda OPTIMUM.....	33
5.3. Zastosowanie metod do oceny użytkowej olejów roślinnych.....	35
5.3.1. Wyniki metody AHP.....	37
5.3.2. Wyniki metody OPTIMUM.....	40
5.4. Klasyfikacja olejów roślinnych .....	42
<b>6. Metodyka badań</b> .....	48
6.1. Identyfikacja obiektu i przedmiotu badań .....	48
6.2. Materiały badawcze .....	49
6.2.1. Olej lniany .....	50
6.2.2. Olej rycynowy .....	51
6.2.3. Olej rzepakowy.....	52
6.2.4. Olej mineralny .....	54
6.3. Kryteria oceny materiałów badawczych.....	55
6.4. Aparatura badawcza.....	56
6.5. Wpływ temperatury oraz szybkości ścinania na lepkość dynamiczną olejów .....	61
6.5.1. Badanie zależności lepkości od temperatury .....	62
6.5.2. Badanie zależności lepkości od szybkości ścinania.....	63
6.6. Badanie właściwości smarowości olejów .....	65
6.7. Termiczne starzenie olejów .....	66
6.8. Badanie wpływu olejów na wybrane metale w procesie termicznego starzenia.....	70
6.9. Metody analizy danych.....	71
6.9.1. Identyfikacja wartości odstających .....	72
6.9.2. Weryfikacja zaproponowanych modeli.....	73
6.9.3. Weryfikacja liniowości modelu .....	74
6.9.4. Analiza wariancji ANOVA i test Kruskala-Wallisa.....	74
6.9.5. Współczynnik względnej zmiany .....	75
6.9.6. Metoda funkcji użyteczności .....	75
<b>7. Wyniki badań</b> .....	77
7.1. Oleje przed procesem starzenia termicznego.....	77

7.1.1. Badanie zależności lepkości dynamicznej od temperatury .....	77
7.1.2. Badanie zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania.....	80
7.1.3. Badanie właściwości smarowości olejów na maszynie czterokulowej .....	83
7.2. Termiczne starzenie olejów .....	85
7.2.1. Ocena masy i wyglądu próbek.....	86
7.2.2. Badanie lepkości kinematycznej.....	88
7.2.3. Badanie temperatury zapłonu .....	90
7.2.4. Badanie zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania.....	91
7.2.5. Badanie zawartości pierwiastków śladowych.....	103
7.3. Badanie wpływu olejów na wybrane metale .....	109
7.3.1. Etap 1 – Starzenie termiczne olejów w obecności wybranych metali.....	110
7.3.2. Etap 2 – Starzenie termiczne olejów w obecności żeliwa, miedzi oraz stali ocynkowanej .....	113
7.4. Podsumowanie wyników i kryteria wyboru olejów do dalszych badań .....	116
7.5. Mieszaniny mineralno-roślinne .....	120
7.5.1. Wybór parametrów do oceny mieszanin.....	122
7.5.2. Badania laboratoryjne mieszanin.....	125
7.5.3. Opracowanie modeli matematycznych .....	129
7.5.4. Ocena zdolności prognostycznej modeli.....	133
7.5.5. Dobór składu mieszanin olejowych z wykorzystaniem funkcji użyteczności .....	134
<b>8. Analiza i interpretacja wyników badań.....</b>	<b>139</b>
8.1. Interpretacja wyników dla olejów przed procesem starzenia termicznego .....	139
8.2. Interpretacja wyników dla olejów po procesie starzenia termicznego .....	142
8.3. Interpretacja oddziaływań olejów z metalami w warunkach starzenia termicznego.....	147
8.4. Interpretacja wyników dla mieszanin mineralno-roślinnych .....	149
<b>9. Kierunki dalszych badań.....</b>	<b>152</b>
<b>10. Wnioski końcowe.....</b>	<b>155</b>
<b>11. Literatura.....</b>	<b>157</b>
<b>Streszczenie.....</b>	<b>178</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>180</b>
<b>Załączniki.....</b>	<b>182</b>
Załącznik 1 .....	182
Załącznik 2 .....	190
Załącznik 3 .....	195
Załącznik 4 .....	206
Załącznik 5 .....	208
Załącznik 6 .....	210
Załącznik 7 .....	212

# 1. WPROWADZENIE I GENEZA PRACY

Współczesna eksploatacja układów technicznych wymaga stosowania środków smarnych o właściwościach dostosowanych do warunków pracy. Szczególne wymagania w tym zakresie dotyczą silników spalinowych, w których olej smarowy pełni szereg istotnych funkcji. Jego podstawowym zadaniem jest nie tylko ograniczenie tarcia i zużycia współpracujących powierzchni, lecz także zapewnienie skutecznego odprowadzania ciepła, ochrony przed korozją, uszczelnienia komory spalania oraz transportu zanieczyszczeń powstających w procesie spalania [1–3]. Podstawowe funkcje oleju silnikowego przedstawiono na rysunku 1. Prawidłowy dobór oleju smarowego, uwzględniający charakterystykę pracy jednostki napędowej, wymagania eksploatacyjne oraz uwarunkowania środowiskowe, stanowi istotny czynnik wpływający na sprawność, trwałość oraz bezpieczeństwo eksploatacji silnika spalinowego [4].



Rys. 1. Podstawowe funkcje oleju w silniku spalinowym [1]

Oleje roślinne, określane również jako zielone oleje, naturalne oleje smarne, biosmary oraz produkty pochodzenia biologicznego, dzięki swoim właściwościom, takim jak biodegradowalność, niska toksyczność, wysoki wskaźnik lepkości oraz dobra smarność, stanowią naturalną alternatywę dla mineralnych baz olejowych stosowanych w przemyśle [3,5–8]. Wykazują one ponadto wysokie temperatury zapłonu, co znacząco zwiększa bezpieczeństwo ich stosowania w aplikacjach narażonych na gwałtowne wzrosty temperatury, takich jak układy silnikowe czy mechanizmy pracujące w warunkach wysokiego obciążenia cieplnego [9,10]. Ich pochodzenie ze źródeł odnawialnych dodatkowo wpisuje się w globalne strategie zrównoważonego rozwoju, koncepcję zielonej chemii, promującą ograniczenie zużycia surowców kopalnych i zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych [11–13].

Pomimo licznych zalet środowiskowych i funkcjonalnych, bezpośrednie zastosowanie olejów roślinnych w warunkach eksploatacyjnych m.in. w okrętowych silnikach spalinowych, napotyka szereg ograniczeń. Głównym

problemem pozostaje ich niska odporność na procesy starzenia, utleniania oraz hydrolizy, zwłaszcza w obecności metali katalitycznych oraz podwyższonej temperatury. Często obserwuje się również zmiany lepkości w trakcie użytkowania oraz ograniczoną stabilność chemiczną, co może prowadzić do pogorszenia parametrów smarnych, a także przyspieszonego zużycia współpracujących elementów silnika. W związku z tym, mimo znacznego potencjału olejów pochodzenia roślinnego, niezbędne są dalsze badania ukierunkowane na ich modyfikację, wzbogacenie o odpowiednie komponenty uszlachetniające, optymalizację struktury chemicznej oraz zastosowanie jako składników mieszanin z olejami mineralnymi, aby mogły konkurować z konwencjonalnymi olejami smarnymi [3,5–8,14].

W tym kontekście szczególne znaczenie mają możliwości zastosowania olejów roślinnych jako komponentów środków smarnych. Mogą one być wprowadzane na kilka sposobów, czyli jako pełnowartościowe zamienniki baz mineralnych lub składniki mieszanin hybrydowych (częściowe zastąpienie oleju bazowego), a także jako dodatki funkcjonalne, ukierunkowane na poprawę wybranych właściwości tribologicznych, reologicznych czy środowiskowych [15,16]. Całkowite zastąpienie bazy mineralnej olejem roślinnym może znacząco zwiększyć biodegradowalność środka smarnego i wspierać politykę zrównoważonego rozwoju, natomiast ograniczenia w zakresie odporności termicznej i stabilności oksydacyjnej mogą to wykluczać w przypadku zastosowań długoterminowych lub wysokotemperaturowych [17,18].

Analiza literaturowa wskazuje, że szczególnie obiecującym kierunkiem jest stosowanie olejów roślinnych jako kilkunasto- lub kilkudziesięcioprocentowych dodatków do olejów mineralnych. Takie rozwiązanie umożliwi poprawę wybranych właściwości eksploatacyjnych, m.in. podwyższenie wskaźnika lepkości, modyfikację charakterystyki lepkościowej w niskich temperaturach czy zwiększenie temperatury zapłonu, przy jednoczesnym zachowaniu stabilności termicznej i kompatybilności z układami smarowania [19–21].

Wybór odpowiedniego dodatku oleju roślinnego jest istotny z uwagi na różnorodność surowców naturalnych, zarówno powszechnie stosowanych (rzepak, soja, słonecznik) jak i drugorzędnych (jatrofa, neem, odpady spożywcze) oraz ich zmienny skład chemiczny wymagający pogłębionej analizy pod kątem dopasowania do specyficznych warunków pracy silnika okrętowego [7]. W tym celu niezbędne jest opracowanie kryteriów doboru olejów oraz oceny ich efektywności przy użyciu metod eksperymentalnych oraz narzędzi wspomagających decyzję, takich jak analizy wielokryterialne.

Dotychczasowe badania nad zastosowaniem olejów roślinnych w tłokowych silnikach spalinowych skupiały się głównie na ocenie ich właściwości fizykochemicznych, tribologicznych, biodegradowalności oraz wpływu na emisję zanieczyszczeń podczas pracy. W literaturze dostępne są liczne opracowania analizujące skuteczność takich olejów jako baz lub dodatków do olejów mineralnych, szczególnie pod kątem ich właściwości przeciwzużyciowych oraz zdolności do ograniczania tarcia [20,22–31]. W literaturze nadal brakuje

kompleksowych badań dotyczących procesów starzenia olejów roślinnych w warunkach zbliżonych do rzeczywistej pracy silnika.

W zakresie zastosowania olejów roślinnych w silnikach okrętowych dostępna literatura naukowa jest ograniczona i ma fragmentaryczny charakter, co utrudnia jednoznaczną ocenę możliwości ich praktycznego wykorzystania. Eksploatacja silników okrętowych wiąże się z długotrwałą pracą przy podwyższonych temperaturach, znacznym obciążeniu mechanicznym oraz intensywnym oddziaływaniu węzłów tarcia. Olej smarny podlega w tych warunkach ciągłemu obciążeniu cieplnemu oraz kontaktowi z materiałami konstrukcyjnymi silnika, co sprzyja procesom utleniania i degradacji chemicznej. Wymaga to stosowania środków smarnych o wysokiej stabilności termicznej, odporności na starzenie oraz zdolności do utrzymania właściwości reologicznych w warunkach długotrwałej eksploatacji [32–34]. Systemy smarowania stosowane w środkach transportu morskiego są rozbudowane i wyposażone w urządzenia oczyszczające, które wspomagają utrzymanie odpowiedniej czystości oleju, co może częściowo ograniczać skutki procesów degradacyjnych. Brak dostatecznych badań w tym zakresie ogranicza pełne wykorzystanie potencjału komponentów roślinnych w zastosowaniach morskich.

Oleje mineralne stosowane w przemyśle okrętowym charakteryzują się dobrymi właściwościami smarnymi, jednak ich eksploatacja na jednostkach morskich wiąże się z ryzykiem przedostawania się części środka smarnego do wód morskich. W silnikach okrętowych o dużych objętościach układów smarowania obejmujących od kilku do kilkudziesięciu metrów sześciennych oleju, nawet niewielkie wycieki mogą prowadzić do trwałego zanieczyszczenia ekosystemów wodnych [35]. Z tego względu w dostępnych, choć nielicznych, opracowaniach literaturowych podkreśla się potrzebę prowadzenia pogłębionych badań nad możliwością zastosowania olejów roślinnych w silnikach okrętowych.

Przedmiotem niniejszej pracy jest analiza wpływu wybranych komponentów olejów roślinnych na właściwości użytkowe olejów smarowych stosowanych w czterosurowych silnikach okrętowych. Przeprowadzono ocenę parametrów fizykochemicznych olejów w stanie świeżym oraz po procesie starzenia cieplnego, z uwzględnieniem oddziaływania materiałów metalicznych typowych dla elementów układu smarowania silnika okrętowego średnioobrotowego. Analizie poddano zależność lepkości dynamicznej od temperatury i szybkości ścinania, lepkość kinematyczną w temperaturach 40 °C i 100 °C, wskaźnik lepkości, temperaturę zapłonu, właściwości smarne oraz zawartość pierwiastków śladowych.

Uzyskane wyniki stanowią podstawę do oceny możliwości wykorzystania komponentów roślinnych w mieszaninach z olejami mineralnymi przeznaczonymi do eksploatacji w warunkach charakterystycznych dla czterosurowych silników okrętowych. Podejmowana problematyka odpowiada na potrzebę opracowania środków smarowych o wysokiej stabilności eksploatacyjnej, zapewniających spełnienie wymagań technicznych przy jednoczesnym ograniczeniu udziału składników pochodzenia petrochemicznego.

## 2. PRZEGLĄD LITERATURY ORAZ ANALIZA AKTUALNEGO STANU WIEDZY

Zagadnienia ochrony środowiska oraz koncepcja zrównoważonego rozwoju zyskują coraz większe znaczenie we współczesnych badaniach naukowych oraz działalności przemysłowej. Tendencja ta znajduje odzwierciedlenie w rozwoju koncepcji takich jak gospodarka o obiegu zamkniętym, zrównoważone gospodarowanie zasobami oraz zielona chemia (ang. *green chemistry*) [12]. Na poziomie międzynarodowym oraz krajowym podejmowane są działania ukierunkowane na wdrażanie rozwiązań technologicznych i systemowych o ograniczonym oddziaływaniu na środowisko. Przykładem jest polityka Unii Europejskiej, której celem jest transformacja gospodarki w kierunku niskoemisyjnym, efektywnego wykorzystania zasobów oraz długoterminowej konkurencyjności do 2050 roku [12,36–41].

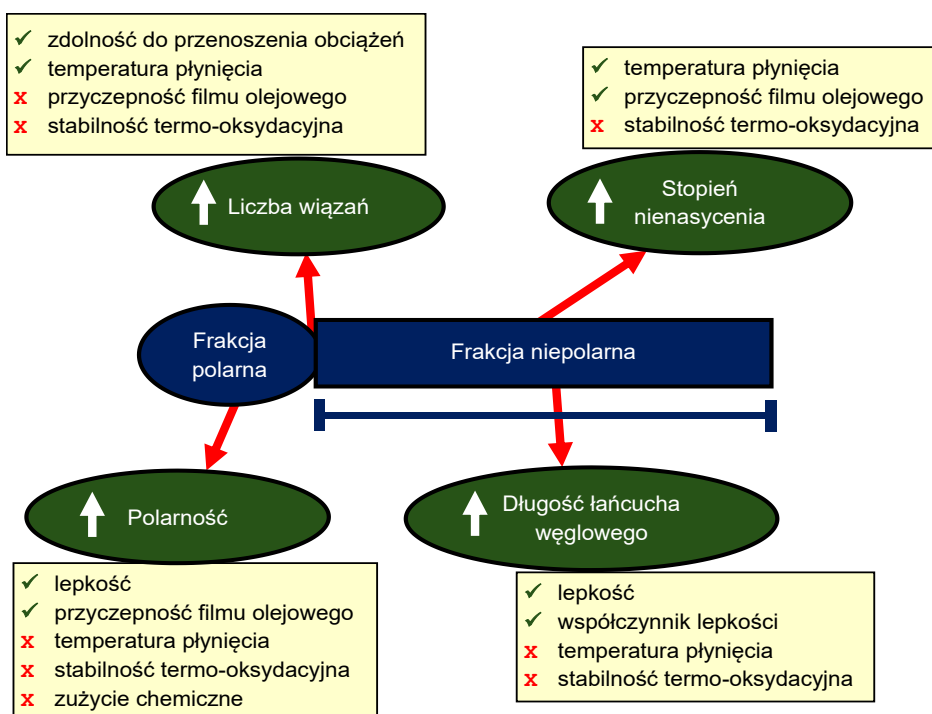
W następstwie takich działań znaczenia nabiera rozwój produktów pochodzenia biologicznego, stanowiących alternatywę dla tradycyjnych surowców petrochemicznych. Przykładem takiego podejścia jest produkcja biopaliw, takich jak biodiesel czy bioetanol, które zostały szeroko przebadane oraz szczegółowo opisane w literaturze naukowej [11,25,42–52].

Szczególną kategorię produktów pochodzenia biologicznego stanowią środki smarne otrzymanywane z odnawialnych surowców, w tym przede wszystkim oleje roślinne. Substancje te, określane w literaturze jako oleje naturalne, biosmary lub biolubrykanty, są rozważane jako alternatywa dla konwencjonalnych środków smarnych pochodzenia ropopochodnego. Ich zastosowanie w przemyśle może przyczynić się do ograniczenia oddziaływania antropogenicznego na środowisko, jednak wiąże się również z określonymi wyzwaniami inżynieryjnymi oraz ograniczeniami eksploatacyjnymi [3,7,8,13,16,17,36,37,53–76].

Oleje naturalne najczęściej pozyskuje się z nasion roślin oleistych z wykorzystaniem procesów tłoczenia mechanicznego lub ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Historycznie oleje roślinne stanowiły ważną grupę środków smarnych, ich zastosowanie odnotowuje się już w starożytności, a dominująca rola utrzymywała się do końca XIX wieku. Dynamiczny rozwój przemysłu petrochemicznego umożliwił jednak masową produkcję i szerokie rozpowszechnienie olejów mineralnych, które z czasem stały się podstawową bazą stosowaną w olejach smarnych [37]. Oleje mineralne wykazują jednak właściwości niekorzystne z perspektywy ochrony środowiska, obejmujące m.in. toksyczność, brak biodegradowalności oraz nieodnawialny charakter surowcowy [77], co przyczyniło się do ponownego wzrostu zainteresowania alternatywnymi surowcami pochodzenia roślinnego. Od lat 90. XX wieku obserwuje się wyraźną intensyfikację badań nad ich zastosowaniem w różnych obszarach przemysłu, w tym również jako składników środków smarnych [78].

Skład chemiczny olejów roślinnych determinuje ich właściwości fizykochemiczne. Głównymi składnikami olejów roślinnych są triacyloglicerole, będące estrami glicerolu oraz długołańcuchowych kwasów tłuszczowych [7].

Oprócz triacylogliceroli w olejach występują również niewielkie ilości innych związków, takich jak fosfolipidy, wolne kwasy tłuszczowe oraz woski [37]. Kluczowym elementem strukturalnym triacylogliceroli są kwasy tłuszczowe, których długość łańcucha węglowego, stopień nasycenia oraz udział frakcji polarej i niepolarej decydują o właściwościach użytkowych oleju [7,40,55]. Zależności te schematycznie przedstawiono na rysunku 2. Wzrost udziału frakcji polarej oraz liczby wiązań chemicznych sprzyja zwiększeniu lepkości i poprawie przyczepności filmu olejowego, jednak jednocześnie prowadzi do obniżenia stabilności termooksydacyjnej. Z kolei dominacja frakcji niepolarej oraz wydłużenie łańcuchów węglowych wpływają korzystnie na stabilność lepkości, lecz mogą powodować wzrost temperatury płynięcia i ograniczenie odporności na utlenianie. Stopień nienasycenia kwasów tłuszczowych odgrywa szczególną rolę w kształtowaniu właściwości niskotemperaturowych oleju – kwasy nienasycone, obniżają temperaturę płynięcia, lecz zwiększają podatność na procesy oksydacyjne, natomiast kwasy nasycone, charakteryzują się większą stabilnością chemiczną i termiczną [8].



Rys. 2. Struktura molekularna olejów roślinnych oraz zależności pomiędzy strukturą, a właściwościami fizykochemicznymi [7,40]

Oleje roślinne mogą być klasyfikowane według różnych kryteriów, co umożliwia ich dopasowanie do zastosowań technicznych, w tym również do

mieszanin środków smarnych. Jednym z podstawowych kryteriów podziału jest pochodzenie surowca [79–81]:

- oleje pozyskiwane z drzew wieloletnich, takie jak: olej palmowy, kokosowy czy oliwa z oliwek,
- oleje z roślin jednorocznych, np. rzepakowy, słonecznikowy, lniany,
- oleje otrzymywane z produktów ubocznych przetwórstwa roślinnego, m.in. olej sojowy, z otrąb ryżowych czy z pestek winogron.

Drugim kryterium jest dostępność surowca:

- oleje powszechnie stosowane i szeroko dostępne, jak rzepakowy, palmowy, sojowy,
- oleje drugorzędne, pochodzące z mniej popularnych upraw, np. olej z awokado, morelowy, migdałowy.

Kolejny podział dotyczy potencjalnego zastosowania [58,82]:

- oleje jadalne, wykorzystywane również w przemyśle spożywczym – np. kokosowy, sojowy, słonecznikowy,
- oleje niejadalne, które nie nadają się do spożycia, ale znajdują zastosowanie w przemyśle chemicznym – np. olej rycynowy, z nasion jatrofy czy jojoba.

W badaniach odnalezionych podczas analizy literatury coraz większe znaczenie przypisuje się olejom niejadalnym [82–84], które często pochodzą z odpadów rolniczych lub roślin niewchodzących w łańcuch żywnościowy. Wykorzystanie takich surowców pozwala ograniczyć konkurencję z sektorem spożywczym i mocno wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym.

Do zalet olejów smarnych pochodzenia naturalnego zaliczyć można przede wszystkim ich biodegradowalność, odnawialność źródeł, nietoksyczność, wysoki wskaźnik lepkości oraz wyższe wartości temperatury zapłonu i palenia w porównaniu z tradycyjnymi mineralnymi produktami smarnymi [20,58,85–87]. Ponadto, proces ich wytwarzania cechuje się zazwyczaj wysoką wydajnością atomową, ponieważ nie wymaga stosowania dodatkowych reagentów chemicznych, a niemal całość surowca przechodzi do produktu końcowego. Ogranicza to powstawanie odpadów oraz eliminuje konieczność transportu oraz magazynowania substancji niebezpiecznych [12]. Oleje roślinne charakteryzują się również ograniczeniami, takimi jak niska stabilność oksydacyjna, termiczna i hydrolityczna, które mogą prowadzić do zmian parametrów lepkościowych oraz wzrostu kwasowości w trakcie przechowywania i eksploatacji, co utrudnia ich bezpośrednie zastosowanie w maszynach, silnikach oraz przekładniach [3,7,8,10,17,36,37,40,81,88].

W tabeli 1 przedstawiono porównanie wybranych właściwości oleju mineralnego oraz oleju roślinnego, odzwierciedlające ich zasadnicze różnice użytkowe. Oleje roślinne charakteryzują się wyższą gęstością oraz większym wskaźnikiem lepkości, co sprzyja tworzeniu stabilnego filmu smarnego. Oba typy olejów wykazują dobrą stabilność ścinania, jednak oleje roślinne cechują się szerszym zakresem temperatury płynięcia, co może ograniczać ich stosowanie w warunkach niskotemperaturowych. Zarówno oleje mineralne, jak i roślinne odznaczają się niewielką tendencją do pęcznienia uszczelnień, słabą odpornością

na mętnienie oraz całkowitą nierozpuszczalnością w wodzie, co jest korzystne dla utrzymania filmu smarowego w środowisku o podwyższonej wilgotności. Oleje roślinne wyróżniają się przy tym dobrą mieszalnością z olejami mineralnymi, co ułatwia ich stosowanie jako dodatków do baz mineralnych. Kluczową przewagą olejów roślinnych jest niska toksyczność, odnawialne pochodzenie oraz wysoka biodegradowalność, znacznie ograniczająca ich wpływ na środowisko w przypadku wycieków lub strat eksploatacyjnych. Pomimo zwiększonej podatności olejów roślinnych na procesy utleniania, hydrolizy oraz degradacji cieplnej, prowadzone są intensywne prace nad metodami ich chemicznej modyfikacji oraz nad opracowaniem dodatków stabilizujących, które w perspektywie dalszego rozwoju mogą umożliwić stopniowe zastępowanie konwencjonalnych olejów ropopochodnych. Zestawione dane (tabela 1) wskazują, że oleje roślinne, dzięki korzystnym właściwościom reologicznym oraz środowiskowym, stanowią alternatywę dla olejów mineralnych [6,17,89,90].

Tabela 1. Uogólnione porównanie właściwości fizykochemicznych oleju mineralnego oraz oleju roślinnego [6,17,89–91]

Właściwość	Olej mineralny	Olej roślinny
Gęstość w 20 °C [kg·m <sup>-3</sup> ]	840 do 890	900 do 950
Wskaźnik lepkości [-]	80 do 120	100 do 240
Stabilność ścinania	Dobra	Dobra
Temperatura płynięcia [°C]	-15 do -30	-10 do +10 (zależnie od rodzaju i stopnia nasycenia kwasów tłuszczowych)
Odporność na mętnienie	Słaba	Słaba
Mieszalność z olejami mineralnymi	Nie dotyczy	Dobra
Rozpuszczalność w wodzie	Nie	Nie
Stabilność termiczna	Dobra	Słaba
Stabilność oksydacyjna	Dobra	Przeciętna (niska odporność nienasyconych wiązań)
Stabilność hydrolityczna	Dobra	Słaba
Tendencja do pęcznienia uszczelnień	Niewielka	Niewielka
Budowa chemiczna	Mieszanina węglowodorów	Triacyloglicerole (estry wyższych kwasów tłuszczowych)

Toksyczność	Umiarkowana –wysoka	Niska
Źródło	Surowce kopalne	Surowce roślinne odnawialne
Biodegradowalność	Niska	Wysoka
Aspekt ekonomiczny	Niski koszt zakupu, korzystny w warunkach standardowych, koszty środowiskowe oraz utylizacji mogą być wysokie w przypadku wycieków	Wyższy koszt zakupu, potencjalnie niższy koszt całkowity w aplikacjach o podwyższonych wymaganiach środowiskowych

Ocena przydatności olejów roślinnych jako alternatywy dla olejów mineralnych wymaga nie tylko analizy ich właściwości fizykochemicznych, lecz także uwzględnienia aspektów środowiskowych oraz ekonomicznych w całym cyklu życia produktu. W tym zakresie ważną rolę odgrywa analiza cyklu życia, pozwalająca porównać ślad środowiskowy olejów roślinnych i mineralnych na etapach produkcji, eksploatacji oraz utylizacji. Jak wykazano w badaniach, oleje roślinne cechują się niższą emisją gazów cieplarnianych, mniejszym obciążeniem wód oraz większą biodegradowalnością, zwłaszcza w końcowej fazie użytkowania [5,92]. Z ekonomicznego punktu widzenia (tabela 1), oleje roślinne są zazwyczaj droższe od olejów mineralnych, co wynika głównie z kosztu surowca, mniejszej skali produkcji oraz bardziej złożonych procesów wytwarzania. Jednocześnie w ujęciu cyklu życia produktu ich stosowanie może prowadzić do ograniczenia kosztów pośrednich, związanych m.in. z opłatami środowiskowymi, działaniami usuwania skutków po wyciekach oraz gospodarką odpadami [91,93,94]. W takich warunkach różnice w cenie zakupu mogą zostać częściowo lub całkowicie zniwelowane przez niższy całkowity koszt użytkowania. Biosmary, szczególnie syntetyczne estry, wykazują znacznie niższe wskaźniki wpływu dotyczące eutrofizacja, zakwaszenia czy toksyczności, co stanowi kolejną przewagę z perspektywy środowiskowej [95].

Surowce roślinne jako składnik dla środków smarnych, wpisują się w realizację kilku kluczowych Celów Zrównoważonego Rozwoju (ang. *Sustainable Development Goals* - SDG) określonych przez Organizację Narodów Zjednoczonych (ONZ) [11–13,96]. Jak przedstawiono na rysunku 3 zastosowanie olejów roślinnych jako składników środków smarnych może wspierać następujące cele [11–13]:

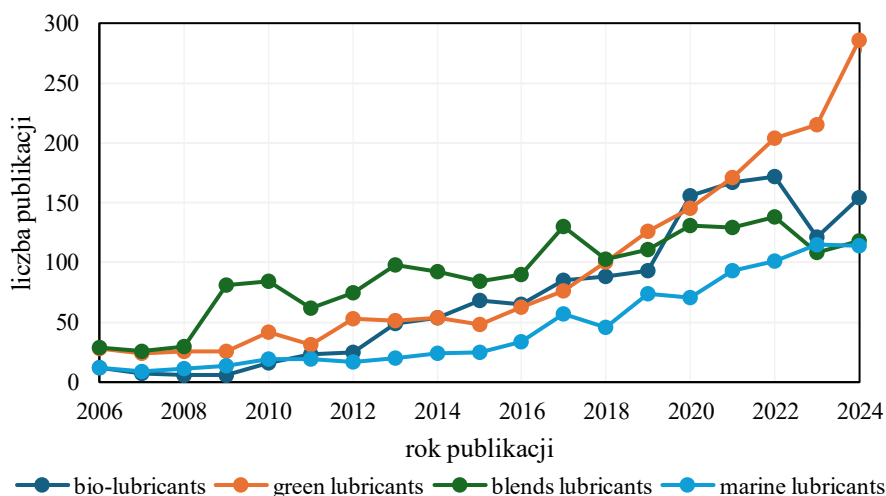
- SDG 7 – Czysta i dostępna energia: poprzez wykorzystanie odnawialnych surowców chemicznych jako alternatywy dla nieodnawialnych baz mineralnych,
- SDG 8 – Wzrost gospodarczy i godna praca: dzięki stymulowaniu rozwoju rynku produktów pochodzenia biologicznego i sektorów związanych z zielonymi technologiami,

- SDG 9 – Innowacyjność, przemysł, infrastruktura: poprzez rozwój oraz wdrażanie nowoczesnych, ekologicznych technologii smarowniczych opartych na olejach roślinnych,
- SDG 12 – Odpowiedzialna konsumpcja i produkcja: poprzez ograniczenie zużycia zasobów kopalnych oraz wspieranie zasad gospodarki o obiegu zamkniętym,
- SDG 13 – Działania w dziedzinie klimatu: dzięki redukcji emisji gazów cieplarnianych i mniejszemu oddziaływaniu środowiskowemu na etapach produkcji oraz utylizacji olejów,
- SDG 14 – Życie pod wodą: z uwagi na wysoką biodegradowalność i niską toksyczność biosmarów, co ogranicza ryzyko skażenia ekosystemów morskich i słodkowodnych w przypadku wycieków,
- SDG 15 – Życie na lądzie: poprzez zmniejszenie zagrożenia dla organizmów lądowych i jakości gleb w sytuacjach niekontrolowanego uwolnienia oleju do środowiska.



Rys. 3. Cele Zrównoważonego Rozwoju ONZ istotne dla wdrażania olejów roślinnych w przemyśle smarowniczym [12,96]

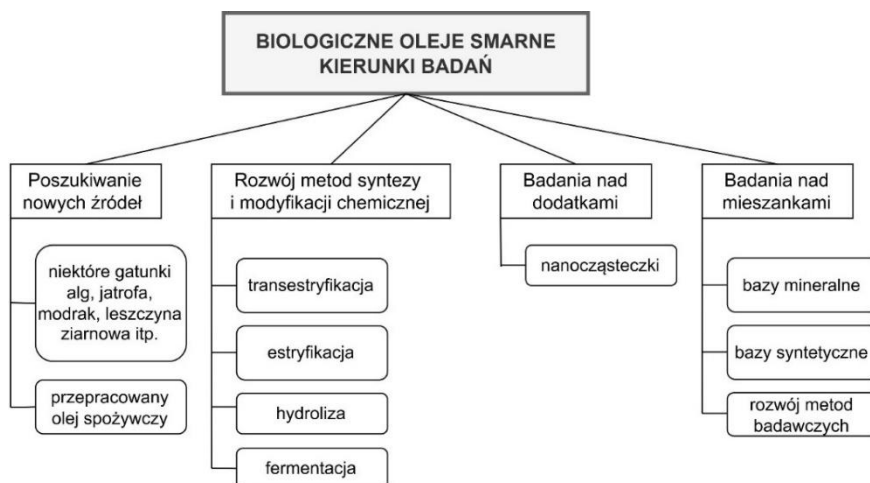
W odpowiedzi na liczne wyzwania oraz różnorodne możliwości zastosowania surowców roślinnych, w ciągu ostatnich kilkunastu lat obserwuje się rosnące zainteresowanie ich wykorzystaniem jako składników środków smarnych. Kierunek ten znajduje wyrazne odzwierciedlenie w aktualnych trendach badawczych, co potwierdzono na podstawie analizy zasobów naukowej platformy - Web of Science (WoS). Wykres na rysunku 4 przedstawia dynamikę liczby publikacji naukowych w latach 2006 - 2024 zawierających wybrane kluczowe frazy, takie jak *bio-lubricants* oraz *green lubricants*, a także hasła odnoszące się do mieszanin olejowych – *blends lubricants*. Dodatkowo, ze względu na temat rozprawy, przeanalizowano zainteresowanie środkami smarnymi przeznaczonymi dla przemysłu morskiego (*marine lubricants*), w przypadku, którego również odnotowano wzrost liczby publikacji.



Rys. 4. Aktualne trendy badawcze dotyczące biosmarów według kryteriów wyszukiwania na platformie WoS. Opracowanie własne

Współczesne badania nad zastosowaniem olejów roślinnych jako środków smarnych koncentrują się wokół kilku kierunków, które odpowiadają zarówno na potrzeby technologiczne, jak i środowiskowe, co przedstawiono na rysunku 5. Do najważniejszych nurtów badawczych należą:

- poszukiwanie nowych źródeł surowców roślinnych,
- rozwój metod syntezy i modyfikacji chemicznej,
- analizę dodatków uszlachetniających,
- badania nad tworzeniem mieszanin z innymi typami olejów.



Rys. 5. Główne kierunki badań nad zastosowaniem olejów roślinnych jako środków smarnych. Opracowanie własne

Na potrzeby zastosowań tribologicznych i eksploatacyjnych w literaturze analizowana jest szeroka grupa olejów roślinnych, zróżnicowanych zarówno pod względem pochodzenia, jak i składu chemicznego. Kierunki tych badań, obejmujące poszukiwanie nowych surowców olejowych, zostały schematycznie przedstawione na rysunku 5. Wśród olejów najczęściej opisywanych w literaturze wymienia się oleje:

- bawełniany [26,29,97–99],
- kokosowy [27,100–102],
- lniany [10,45,103,104],
- palmowy [20,25,28,101,105–107],
- rycynowy [108–112],
- rzepakowy [113–116],
- słonecznikowy [15,19,117],
- sojowy [105,118].

Jednocześnie, zgodnie z zaprezentowanymi trendami, obserwuje się rosnące zainteresowanie olejami pozyskiwanymi z mniej typowych źródeł, takich jak:

- jatrofa [30,119–121],
- modrak abisyński (crambe) [122],
- neem [82],
- karanja [31],
- algi [3,13,58,82].

Zróżnicowanie wymienionych olejów wynika głównie z udziału nasyconych oraz nienasyconych kwasów tłuszczowych, które determinują ich właściwości lepkościowe, stabilność oksydacyjną, temperaturę płynięcia, podatność na utlenianie oraz biodegradowalność [7].

Wśród alternatywnych źródeł roślinnych surowców olejowych coraz większą uwagę badaczy przyciągają zużyte oleje spożywcze (ang. *Waste Cooking Oils* – WCO), które stanowią zarówno odpad, jak i potencjalnie cenne źródło surowca wtórnego [3,12,17,123]. Ponowne wykorzystanie olejów spożywczych w formie przetworzonych lub oczyszczonych baz olejowych związane jest z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym, a także powoduje obniżenie kosztów produkcji biopochodnych środków smarnych. Oleje tego typu wykazują zróżnicowany skład chemiczny zależny od rodzaju przetwarzanej żywności oraz warunków użytkowania, jednak po odpowiedniej obróbce fizykochemicznej, obejmującej m.in. filtrację i redukcję kwasowości, mogą stanowić komponent środków smarnych.

Drugim kierunkiem rozwoju naturalnych środków smarnych są prowadzone badania nad opracowaniem metod modyfikacji chemicznej i biochemicznej olejów roślinnych (rys.5), m.in. z wykorzystaniem procesów takich jak transestryfikacja, estryfikacja, hydroliza czy fermentacja [42,55,116]. W wyniku tych procesów otrzymywane są bioestry, rozumiane jako estry wyższych kwasów tłuszczowych lub alkoholi polihydroksylowych pochodzenia biologicznego, charakteryzujące się zmodyfikowaną strukturą chemiczną w porównaniu z olejami naturalnymi. Celem ich wytwarzania jest uzyskanie substancji

o ulepszonych właściwościach fizykochemicznych, takich jak zwiększona stabilność oksydacyjna i termiczna, korzystniejsza charakterystyka lepkościowa oraz ograniczona podatność na hydrolizę, co umożliwia ich zastosowanie w warunkach podwyższonych obciążeń eksploatacyjnych. Pomimo dobrych właściwości użytkowych, bioestry nadal charakteryzują się niższą stabilnością oksydacyjną w porównaniu z olejami mineralnymi, co utrudnia ich pełne wykorzystanie w środowisku wysokich temperatur i tlenu. Procesy wytwarzania bioestrów, w szczególności te oparte na dwustopniowej transestryfikacji z użyciem polioli, są technologicznie złożone, energochłonne, a także kosztowne. Z tego względu często wymagane jest mieszanie ich z olejami mineralnymi w odpowiednich proporcjach, aby uzyskać akceptowalny poziom stabilności oksydacyjnej [5,14,18,56,124].

Kolejnym rozwiązaniem ukierunkowanym na poprawę właściwości eksploatacyjnych olejów roślinnych, takich jak stabilność oksydacyjna, odporność na ścinanie czy właściwości przeciwzużyciowe, jest stosowanie dodatków uszlachetniających, w tym również w formie nanomateriałów. Do najczęściej badanych dodatków uszlachetniających należą [11,24,59,86,125–134]: nanocząstki tlenków metali (np.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ), nanocząstki ditlenku krzemu ( $\text{SiO}_2$ ), nanocząstki dwusiarczku molibdenu ( $\text{MoS}_2$ ), grafen i jego pochodne, nanocząstki węgla. Dodatki te wykazują skuteczność w zakresie redukcji tarcia i zużycia, a także poprawy przewodnictwa cieplnego i stabilności termooksydacyjnej środka smarnego. Pomimo zalet funkcjonalnych stosowanie takich komponentów może być negatywne pod względem toksykologicznym oraz środowiskowym. Nanocząstki mogą kumulować się w organizmach żywych, wykazywać działanie cytotoksyczne, a także wpływać negatywnie na mikroorganizmy wodne i glebowe [135,136].

Ostatnim z rozpoznanych kierunków badań nad naturalnymi środkami smarnymi jest mieszanie olejów pochodzenia roślinnego z olejami bazowymi pochodzenia mineralnego oraz syntetycznego [9,10,20,28,107,119,122]. Takie podejście umożliwia modyfikację właściwości tribologicznych oraz reologicznych otrzymywanych kompozycji, przy jednoczesnym ograniczeniu niekorzystnych cech poszczególnych składników. Właśnie temu zagadnieniu, tj. badaniu wpływu dodatków olejów roślinnych na właściwości użytkowe komercyjnego oleju mineralnego stosowanego w czterosuwowym silniku okrętowym, poświęcona jest niniejsza rozprawa.

Dobór oleju roślinnego do określonych zastosowań tribologicznych stanowi zagadnienie złożone, które nie opiera się wyłącznie na przesłankach technicznych. W praktyce badawczej i przemysłowej decyzje dotyczące wyboru oleju roślinnego są determinowane jego dostępnością regionalną oraz opłacalnością ekonomiczną [25–29,137]. Takie podejście może prowadzić do stosowania olejów niedostosowanych do wymaganych warunków eksploatacyjnych, a w konsekwencji do obniżenia trwałości elementów współpracujących, zwiększonego zużycia energii lub degradacji materiałów konstrukcyjnych. W celu doboru olejów pochodzenia roślinnego zasadne jest zastosowanie narzędzi

decyzyjnych, opartych na podejściach wielokryterialnych, które umożliwiają jednocześnie uwzględnienie szeregu wzajemnie powiązanych parametrów fizykochemicznych, tribologicznych, środowiskowych oraz technologicznych [138]. Kryteria doboru mogą obejmować lepkość, smarność, temperaturę zapłonu, stabilność termooksydacyjną, biodegradowalność, koszt, a także kompatybilność z uszczelnieniami i materiałami konstrukcyjnymi. Metody takie jak wielokryterialna metoda hierarchicznej analizy problemów decyzyjnych (ang. *Analytic Hierarchy Process* - AHP) [139–141] oraz metoda odległości od rozwiązania idealnego - OPTIMUM [142,143], mogą stanowić wsparcie w badaniach laboratoryjnych nad nowymi mieszaninami olejów roślinnych oraz na etapie projektowania mieszanin smarnych. Ich zastosowanie ułatwia proces podejmowania decyzji, umożliwiając uwzględnienie nie tylko wyników badań, ale również ograniczeń praktycznych, norm prawnych i oczekiwań użytkowników końcowych.

W literaturze przedmiotu odnaleźć można liczne publikacje dotyczące zastosowania olejów roślinnych w różnych gałęziach przemysłu, które obejmują ich zastosowanie jako składników olejów silnikowych [6,23,78,83,144,145], cieczy roboczych [91,146–149], cieczy w systemach hydraulicznych [150–152], lub składników smarów plastycznych [153].

Zastosowania roślinnych substancji smarnych w silnikach spalinowych stanowią istotny obszar badań, ponieważ układy te charakteryzują się wysokimi wymaganiami w zakresie stabilności termicznej, parametrów lepkościowych, właściwości przeciwzuzyciowych oraz odporności na utlenianie. Układy smarowania silników pracują w warunkach wysokich obciążeń mechanicznych, zmiennych temperatur oraz obecności produktów spalania, co stanowi istotne wyzwanie eksploatacyjne dla stosowanych środków smarnych [154–156].

W literaturze badania nad olejami roślinnymi w kontekście ich zastosowania jako olejów silnikowych koncentrują się głównie na ocenie właściwości w stanie świeżym, tj. przed ich eksploatacją w warunkach rzeczywistej pracy silnika lub warunkach do nich zbliżonych [20,22–31]. Podejście to nie uwzględnia w pełni zmian zachodzących w warunkach długotrwałego obciążenia cieplnego, takich jak starzenie termooksydacyjne, zmiany lepkości czy modyfikacja temperatury zapłonu. Wyniki badań realizowanych wyłącznie w stanie świeżym nie pozwalają na ocenę stabilności właściwości fizykochemicznych oleju w czasie, co ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia trwałości filmu smarnego w węzłach tarcia silnika. W literaturze nie zidentyfikowano również analiz dotyczących długookresowego oddziaływania olejów roślinnych na materiały konstrukcyjne silników, przy czym za okres długotrwały przyjęto czas ekspozycji wynoszący co najmniej 168 godzin (7 dni). Wskazuje to na potrzebę prowadzenia badań obejmujących długookresowe starzenie cieplne olejów roślinnych oraz analizę ich oddziaływania z materiałami konstrukcyjnymi, w celu oceny zmian właściwości istotnych z punktu widzenia eksploatacji silników okrętowych.

Pomimo, że w dostępnej literaturze znaleźć można liczne opracowania dotyczące wykorzystania olejów roślinnych w silnikach spalinowych

stosowanych w motoryzacji, to zagadnienie ich aplikacji w warunkach eksploatacyjnych silników okrętowych nie zostało jeszcze wystarczająco przebadane i przeanalizowane.

Silniki okrętowe, których dotyczy niniejsza rozprawa, to czterosuwowe, średnioobrotowe jednostki napędowe z zapłonem samoczynnym wykorzystywane jako napęd główny mniejszych jednostek pływających oraz zespoły prądotwórcze. Ich eksploatacja ma charakter długotrwały i ciągły, obejmuje układy smarowania o dużych objętościach roboczych oraz odbywa się przy zmiennych obciążeniach i intensywnym oddziaływaniu środowiska morskiego [4]. Dodatkowym czynnikiem utrudniającym ich eksploatację jest niska jakość stosowanych paliw, prowadząca do powstawania toksycznych produktów spalania mogących przyspieszać degradację olejów smarnych [157]. Podczas pracy w takich warunkach środki smarne muszą charakteryzować się wysoką stabilnością termooksydacyjną oraz odpornością chemiczną, a także zdolnością do utrzymania trwałego filmu smarnego i zapewnienia skutecznej ochrony antykorozyjnej. W układach tych silników konieczna jest również odporność na ścinanie oraz pełna kompatybilność z materiałami konstrukcyjnymi silników morskich.

W literaturze dostępne są badania dotyczące procesów starzenia mineralnych olejów stosowanych w silnikach okrętowych [2,32–34,158–162]. Natomiast badania te dotyczą analizy podstawowych parametrów fizykochemicznych, takich jak lepkość kinematyczna, liczba zasadowa, temperatura zapłonu, zawartość wody, zanieczyszczenia stałe i produkty utleniania. Monitorowanie tych wielkości pozwalało na ocenę stopnia degradacji środka smarnego w czasie oraz identyfikację czynników przyspieszających jego zużycie, takich jak wysoka temperatura, obecność paliwa w oleju, produktów spalania czy kontakt z wilgocią oraz wodą morską. Dostępne są również wyniki badań nad procesami starzenia olejów silnikowych stosowanych w motoryzacji, które mogą stanowić wartościowy punkt odniesienia [154–156,163–170]. Pomimo różnic warunków pracy silników okrętowych i samochodowych pod względem intensywności obciążeń oraz środowiska, to mechanizmy degradacji olejów, wpływu dodatków uszlachetniających czy zmian właściwości fizykochemicznych w czasie ich eksploatacji są porównywalne. Może to sprzyjać wykorzystaniu wyników badań olejów konwencjonalnych w analizie zmian właściwości olejów alternatywnych, w tym olejów pochodzenia roślinnego.

W ostatnich latach przemysł żeglugowy, w zakresie środków smarnych, został zobligowany do wdrażania coraz bardziej rygorystycznych norm środowiskowych. Przykładem jest amerykańska regulacja prawna (ang. *Vessel General Permit - VGP*), która od grudnia 2013 roku wymaga stosowania tzw. ekologicznie dopuszczalnych środków smarnych (ang. *Environmentally Acceptable Lubricants - EAL*) we wszystkich układach, w których istnieje ryzyko ich przedostania się do środowiska wodnego [171–173]. Podobne uregulowania prawne obowiązują od stycznia 2017 roku w regionach polarnych. Natomiast Międzynarodowa Organizacja Morska (ang. *International Maritime*

*Organization* - IMO), poprzez regulacje takie jak MARPOL Annex VI, wprowadza limity emisji siarki i tlenków azotu (NO<sub>x</sub>), wspierając tym samym stosowanie przyjaznych środowisku paliw oraz biodegradowalnych środków smarnych, w tym EAL.

Przeprowadzona analiza literatury potwierdza rosnące zainteresowanie olejami roślinnymi jako odnawialnymi komponentami środków smarnych. Ich wysoka biodegradowalność, niska toksyczność, korzystny wskaźnik lepkości oraz podwyższona temperatura zapłonu sprawiają, że są rozważane jako alternatywa dla olejów mineralnych, szczególnie w kontekście zastrzegających się wymagań środowiskowych.

Analiza literatury wskazuje również na istotne ograniczenia użytkowe olejów roślinnych rozważanych jako środki smarne, do których należą przede wszystkim niska stabilność termiczna, oksydacyjna i hydrolityczna oraz podwyższona temperatura płynięcia. W celu ograniczenia tych niekorzystnych cech podejmowane są próby ich kompensacji poprzez stosowanie zaawansowanych procesów modyfikacji chemicznej lub dodatków uszlachetniających, jednak rozwiązania te są często technologicznie złożone i kosztowne. W związku z tym w rozprawie zaproponowano podejście polegające na częściowym zastępowaniu olejów mineralnych olejami roślinnymi w formie dodatków o kilkudziesięcioprocentowym udziale. Takie rozwiązanie pozwala na wykorzystanie korzystnych właściwości olejów roślinnych, przy jednoczesnym ograniczeniu ich wad.

### **3. ZAŁOŻENIA ROZPRAWY**

W niniejszym rozdziale przedstawiono uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej wynikające z analizy literatury, a także sformułowano cel, hipotezę oraz zakres rozprawy.

#### **3.1. UZASADNIENIE PODJĘCIA TEMATYKI BADAWCZEJ**

Analiza literatury wykazała istotne ograniczenia i niedostatki w dotychczasowych badaniach, które stanowiły bezpośrednią przesłankę do sformułowania celu oraz hipotezy niniejszej rozprawy:

- dobór olejów roślinnych do zastosowań technicznych jest w wielu przypadkach determinowany głównie dostępnością surowca lub jego kosztem, przy ograniczonym wykorzystaniu istniejących metod wielokryterialnych oraz narzędzi wspomagających proces decyzyjny,
- badania nad olejami roślinnymi w kontekście ich zastosowania jako olejów silnikowych koncentrują się przede wszystkim na ich właściwościach w stanie świeżym, natomiast w ograniczonym zakresie obejmują zmiany parametrów użytkowych zachodzące w trakcie eksploatacji w warunkach podwyższonej temperatury i obciążeń mechanicznych [20,22–31],
- w dostępnej literaturze nie zidentyfikowano badań dotyczących długookresowego oddziaływania olejów roślinnych na materiały konstrukcyjne silników, w szczególności w odniesieniu do czasów pracy przekraczających 168 godzin, co uzasadnia potrzebę oceny ich wpływu na zużycie oraz kompatybilność materiałową,
- nie odnaleziono również badań dotyczących zastosowania olejów roślinnych, zarówno jako baz, jak i dodatków o kilkudziesięcioprocentowym udziale, w okrętowych czterosurowych silnikach tłokowych.

Zidentyfikowane braki w dotychczasowych badaniach uzasadniają podjęcie prac badawczych nad oceną potencjału olejów roślinnych jako dodatków do olejów mineralnych stosowanych w czterosurowych, średnioobrotowych silnikach okrętowych.

#### **3.2. CEL ROZPRAWY**

Głównym celem pracy jest opracowanie i walidacja modeli regresyjnych wpływu dodatków roślinnych na wybrane właściwości fizykochemiczne morskiego oleju silnikowego przeznaczonego do eksploatacji w czterosurowym silniku okrętowym, z wykorzystaniem planowania eksperymentu dla mieszanin z ograniczeniami oraz identyfikacja składu najkorzystniejszego z punktu widzenia wymagań eksploatacyjnych.

Cele szczegółowe realizowanej pracy obejmują:

- przeprowadzenie wielokryterialnej analizy porównawczej wybranych olejów roślinnych, z uwzględnieniem kryteriów istotnych dla eksploatacji czterosurowych silników okrętowych, w celu identyfikacji surowców o najwyższym potencjale aplikacyjnym,
- określenie właściwości reologicznych badanych olejów w zakresie temperatur odpowiadających rzeczywistej temperaturze pracy oleju w silniku okrętowym, wraz z analizą wpływu szybkości ścinania oraz procesu starzenia termicznego na stabilność lepkościową,
- określenie właściwości fizykochemicznych olejów, istotnych z punktu widzenia eksploatacji tłokowego silnika okrętowego oraz wymaganiami klasyfikacyjnymi (wg SAE), takich jak lepkość kinematyczna w 100 °C oraz 40 °C, wskaźnik lepkości, temperatura zapłonu, smarność,
- ocena długookresowej kompatybilności materiałowej wybranych olejów roślinnych z materiałami konstrukcyjnymi stosowanymi w układzie smarowania czterosurowego silnika okrętowego, w warunkach statycznej ekspozycji wysokotemperaturowej. Zakres badań obejmuje analizę ubytku masy próbek metalowych oraz oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych w oleju jako wskaźnika oddziaływania olej-metal,
- zaprojektowanie układu eksperymentalnego mieszanin mineralno-roślinnych z zastosowaniem planu sympleksowo-centroidowego dla mieszanin z ograniczeniami,
- identyfikacja kluczowych właściwości fizykochemicznych służących do oceny jakości mieszanin mineralno-roślinnych oraz analiza wpływu składu tych mieszanin na zidentyfikowane parametry,
- opracowanie i weryfikacja modeli matematycznych odwzorowujących zależności między składem mieszanin a ich właściwościami wraz z oceną istotności statystycznej współczynników i jakości dopasowania modeli. Identyfikacja składu najkorzystniejszego z punktu widzenia wymagań eksploatacyjnych czterosurowego, średnioobrotowego silnika okrętowego.

### **3.3. HIPOTEZA ROZPRAWY**

Zakłada się, że zastosowanie odpowiednio dobranych olejów roślinnych jako dodatków do mineralnego oleju silnikowego umożliwi otrzymanie mieszanin o właściwościach fizykochemicznych zbliżonych do konwencjonalnych morskich olejów silnikowych, spełniających określone wymagania eksploatacyjne.

### **3.4. ZAKRES ROZPRAWY**

Zakres niniejszej rozprawy obejmuje eksperymentalną i modelową ocenę przydatności olejów roślinnych jako dodatków do komercyjnego mineralnego oleju silnikowego przeznaczonego do smarowania czterosurowego, średnioobrotowego silnika okrętowego.

Prace rozpoczęto od identyfikacji i oceny potencjału eksploatacyjnego dziesięciu wybranych olejów roślinnych na podstawie ich właściwości fizykochemicznych oraz tribologicznych. W tym celu zastosowano dwie metody wielokryterialnej oceny: hierarchiczną analizę problemów decyzyjnych (ang. *Analytic Hierarchy Process* - AHP) oraz metodę odległości od rozwiązania idealnego (OPTIMUM [143,174]), uwzględniając zarówno kryteria wynikające z funkcji pełnionych przez olej silnikowy w czterosuwowym silniku okrętowym, jak i standardowe parametry fizykochemiczne.

W kolejnym etapie przeprowadzono badania laboratoryjne trzech wyznaczonych olejów roślinnych oraz porównawczego oleju mineralnego, obejmujące pomiary lepkości dynamicznej (w funkcji temperatury oraz szybkości ścinania), a także ocenę właściwości smarnych.

Badania starzenia cieplnego, zarówno bez udziału materiałów metalicznych, jak i w ich obecności, prowadzono w temperaturze odpowiadającej warunkom pracy oleju w silniku okrętowym. Ocenie poddano zmiany temperatury zapłonu, lepkości kinematycznej w temperaturach 40 °C i 100 °C oraz zawartości pierwiastków śladowych jako wskaźnika oddziaływania chemicznego pomiędzy olejem a materiałem metalicznym.

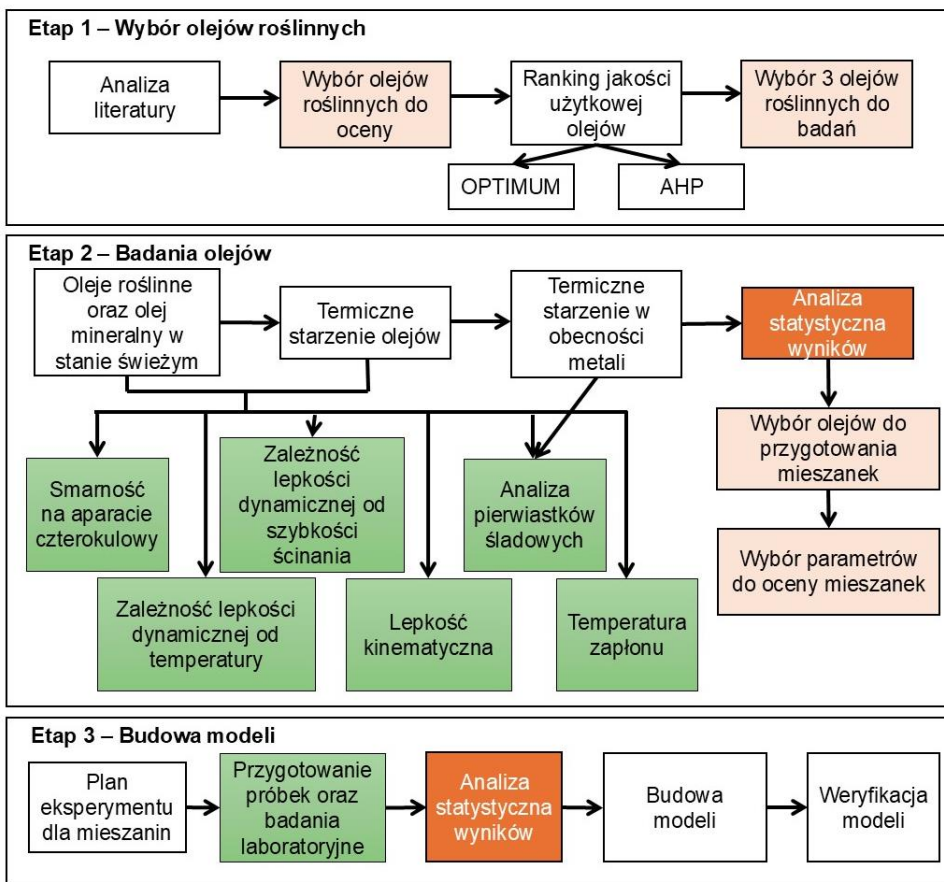
Na podstawie wymagań eksploatacyjnych stawianych olejom smarnym stosowanym w silnikach okrętowych typu MAN L32/40 oraz wyników analizy korelacyjnej z wykorzystaniem współczynnika  $r$  Pearsona wytypowano trzy kluczowe parametry przyjęte do dalszej oceny jakości mieszanin mineralno-roślinnych: lepkość kinematyczną w temperaturze 100 °C, wskaźnik lepkości oraz temperaturę zapłonu.

W dalszej części pracy opracowano plan eksperymentalny dla układu mieszanin z wykorzystaniem sympleksowo-centroidowego planowania doświadczeń z ograniczeniami. Analizowane mieszaniny składały się z dwóch olejów roślinnych oraz komercyjnego oleju mineralnego. Dla zaprojektowanych składów przeprowadzono badania laboratoryjne obejmujące trzy wybrane parametry. Uzyskane wyniki wykorzystano do budowy modeli regresyjnych opisujących ilościowe zależności pomiędzy udziałem poszczególnych składników a analizowanymi właściwościami mieszanin. Adekwatność opracowanych modeli zweryfikowano poprzez walidację z wykorzystaniem trzech niezależnych próbek, co umożliwiło ocenę ich zdolności predykcyjnej. Na podstawie opracowanych modeli wyznaczono proporcje składników mieszanin zapewniające najkorzystniejsze spełnienie wymagań eksploatacyjnych czterosuwowego silnika okrętowego.

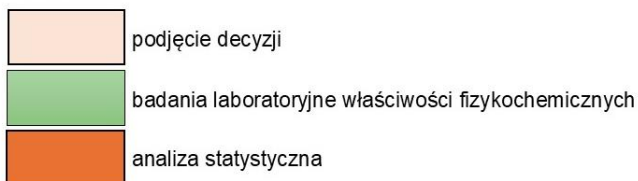
Na podstawie przeprowadzonych analiz sformułowano wnioski końcowe oraz zaproponowano kierunki dalszych badań.

## 4. PROGRAM BADAŃ

Na rysunku 6 zaprezentowano szczegółowy program badań przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy. Program został podzielony na trzy etapy: wybór trzech olejów roślinnych, badania laboratoryjne oraz opracowanie modeli opisujących wpływ dodatków roślinnych na właściwości oleju silnikowego stosowanego w czterosuwowym, średnioobrotowym silniku okrętowym, wraz z ich weryfikacją.



### LEGENDA



Rys. 6. Plan badawczy zrealizowany w rozprawie. Opracowanie własne

W pierwszym etapie badań przeprowadzono proces selekcji trzech olejów roślinnych spośród dziesięciu analizowanych. Selekcję przeprowadzono na podstawie klasyfikacji jakości użytkowej opracowanej z wykorzystaniem dwóch metod wielokryterialnych.

W drugim etapie prac przeprowadzono badania laboratoryjne trzech wybranych olejów roślinnych oraz porównawczego oleju mineralnego. Analizie poddano oleje w stanie świeżym, jak i po procesie starzenia termicznego, realizowanym zarówno bez udziału, jak i w obecności materiałów konstrukcyjnych reprezentatywnych dla elementów układu smarowania czterosurowego silnika okrętowego typu MAN L32/40. Oleje w stanie świeżym stanowiły punkt odniesienia do oceny zmian zachodzących w wyniku oddziaływania podwyższonej temperatury oraz interakcji olej–metal. W ramach tego etapu zrealizowano następujące pomiary:

- badanie zależności lepkości dynamicznej od temperatury, umożliwiające ocenę stabilności lepkości oleju w zakresie temperatur odpowiadających warunkom pracy oleju w układzie smarowania czterosurowego, średnioobrotowego silnika okrętowego oraz określenie jego zdolności do utrzymania stabilnego filmu smarnego,
- badanie zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania, pozwalające na określenie charakterystyki reologicznej oleju, w tym identyfikację ewentualnych właściwości nienewtonowskich oraz ocenę zachowania oleju w warunkach zmiennego obciążenia i szybkości ścinania,
- badanie właściwości smarnych na maszynie czterokulowej, stanowiące podstawę oceny zdolności oleju do ograniczania tarcia i zużycia elementów współpracujących, a tym samym jego przydatności do zastosowań w układach smarowania silników,
- oznaczenie lepkości kinematycznej w temperaturach 40 °C i 100 °C oraz wyznaczenie wskaźnika lepkości, umożliwiające ocenę zmian lepkości oleju w funkcji temperatury oraz jego zgodności z podstawowymi wymaganiami klasyfikacyjnymi i eksploatacyjnymi dla średnioobrotowych silników okrętowych,
- pomiar temperatury zapłonu, który pozwala na ocenę odporności oleju na oddziaływanie wysokiej temperatury oraz pośrednio informuje o bezpieczeństwie użytkowania,
- pomiar zawartości pierwiastków śladowych, mający na celu identyfikację zmian składu pierwiastkowego oleju w wyniku starzenia termicznego oraz kontaktu z metalami, a także ocenę skłonności oleju do zanieczyszczenia metalicznego.

Na podstawie uzyskanych wyników oraz przeprowadzonej analizy statystycznej wytypowano dwa oleje roślinne o najbardziej korzystnym profilu właściwości fizykochemicznych, reologicznych i użytkowych. Oleje te zakwalifikowano do opracowania mieszanin z udziałem oleju mineralnego, który we wcześniejszych etapach pełnił rolę oleju porównawczego. W celu określenia przydatności mieszanin, wybrano zestaw trzech parametrów fizykochemicznych

reprezentatywnych dla właściwości eksploatacyjnych olejów smarnych stosowanych w silnikach okrętowych.

Trzeci etap obejmował projektowanie składu oraz ocenę mieszanin olejów mineralno-roślinnych. Z wykorzystaniem planu sympleksowo-centroidowego z ograniczeniami zaprojektowano zestaw mieszanin, dla których wykonano pomiary wybranych parametrów eksploatacyjnych. Uzyskane wyniki posłużyły do opracowania oraz weryfikacji modeli regresyjnych opisujących wpływ olejów roślinnych na właściwości mieszanin mineralno-roślinnych.

Należy podkreślić, że w pracy przyjęto układ rozdziałów odzwierciedlający rzeczywisty przebieg postępowania badawczego. Etap wielokryterialnej oceny jakości użytkowej olejów roślinnych poprzedza opis metodyki badań, ponieważ jego wyniki stanowią podstawę doboru materiałów badawczych.

## 5. WIELOKRYTERIALNA OCENA JAKOŚCI UŻYTKOWEJ OLEJÓW ROŚLINNYCH

W badaniach odnalezionych podczas analizy literatury, wybór rodzaju oleju roślinnego do zastosowań technicznych często uzależniony jest od czynników praktycznych, takich jak cena surowca czy jego lokalna dostępność [25–29]. Takie podejście nie zawsze umożliwia wybór surowca odpowiedniego z punktu widzenia wymagań stawianych środkom smarnym stosowanym w silnikach tłokowych. W niniejszej rozprawie przyjęto podejście oparte na wielokryterialnej ocenie jakości użytkowej olejów roślinnych. Do analizy włączono dziesięć olejów roślinnych wytypowanych na podstawie dostępnych danych literaturowych oraz deklarowanych właściwości fizykochemicznych istotnych z punktu widzenia zastosowań smarnych. Przyjęta liczba olejów zapewniała wystarczającą różnorodność badanych surowców, przy jednoczesnym zachowaniu wykonalności dalszych badań laboratoryjnych. Do przeprowadzenia klasyfikacji jakości użytkowej wybrano następujące oleje roślinne:

- arachidowego (z orzeszków ziemnych),
- bawełnianego,
- kokosowego,
- lnianego,
- oliwy z oliwek,
- palmowego,
- rycynowego,
- rzepakowego,
- słonecznikowego,
- sojowego.

Ocenę zrealizowano na podstawie trzech podstawowych funkcji, jakie olej smarny powinien spełniać w czterosuwowym silniku okrętowym (smarowanie, chłodzenie, ochrona przed korozją), opisanych za pomocą zestawu parametrów fizykochemicznych, takich jak wskaźnik lepkości, gęstość, temperatura płynięcia, liczba jodowa, średnica śladu zużycia, temperatura zapłonu, liczba kwasowa, pojemność cieplna właściwa, przewodnictwo cieplne, zawartość wody, stabilność utleniania oraz działanie korodujące.

Ocena olejów na podstawie parametrów fizykochemicznych jest procesem złożonym, z uwagi na różnorodność jednostek miar oraz rzędów wielkości. W celu dokonania właściwej oceny na podstawie zestawu zebranych parametrów tzw. parametrów diagnostycznych, pierwotne wartości są przekształcane poprzez transformację w taki sposób, aby transformowane zmienne nie posiadały jednostek miary i przyjmowały wartości od 0 do 1. Wówczas zmienne pierwotne traktuje się jako znormalizowane. Następnie należy przypisać istotność parametrom, czyli nadać tzw. wagi, dzięki którym można uzyskać wartości zmiennych charakteryzujących właściwości fizykochemiczne pod względem ich przydatności w budowie końcowej klasyfikacji. Uzyskane wartości wag oraz

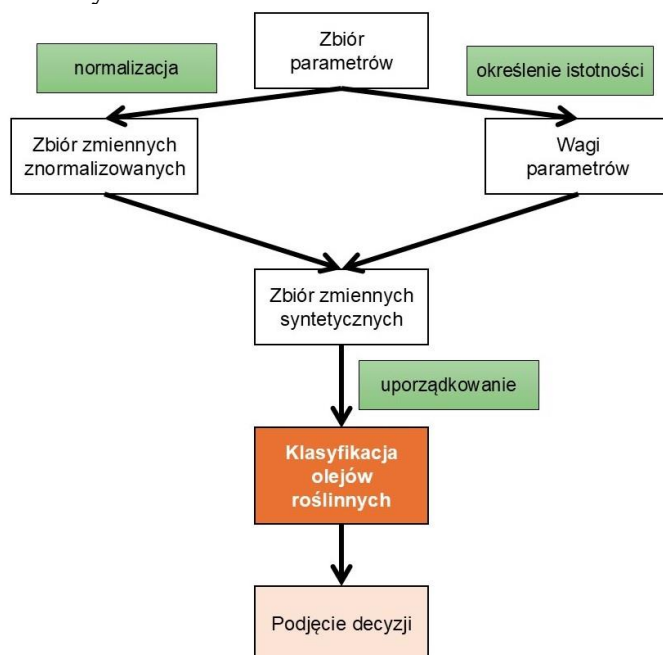
normalizacja zmiennych stanowią podstawę do wyznaczenia tzw. zmiennych syntetycznych. Na podstawie zmiennych syntetycznych można zbudować ostateczną klasyfikację olejów, w którym obiekty są uporządkowane w kolejności od najlepszych do najgorszych w kontekście ich przydatności jako olejów smarnych [175].

Istotnym etapem w tworzeniu klasyfikacji jakości użytkowej jest określenie tożsamości (roli) wybranych parametrów diagnostycznych w dokonywanej ocenie. Zdefiniowanie roli danego parametru determinuje sposób jego przekształcania, normalizacji oraz późniejszego uwzględniania w procedurach oceny wielokryterialnej. W literaturze wyróżnia się trzy podstawowe kategorie parametrów [175]:

- stymulanty - parametry pozytywnie wpływające na ocenę przydatności oleju roślinnego,
- destymulanty - parametry negatywnie wpływające na ocenę przydatności oleju roślinnego,
- nominanty - parametry pozytywnie wpływające na ocenę przydatności oleju roślinnego tylko dla określonych wartości.

Do wyznaczenia wag i oceny zbiorczej zastosowano dwie niezależne metody wielokryterialne: metodę hierarchicznej analizy problemów decyzyjnych, polegającą na porównaniach pary kryteriów i budowie struktury decyzyjnej oraz metodę OPTIMUM dotyczącą analizy odległości od rozwiązania idealnego.

Schemat procesu tworzenia klasyfikacji jakości użytkowej olejów roślinnych przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Uproszczony schemat tworzenia klasyfikacji. Opracowanie na podstawie [175]

Wyniki przeprowadzonych analiz posłużyły jako podstawa do wyboru trzech najbardziej korzystnych pod kątem eksploatacyjnym olejów roślinnych, które następnie zostały poddane szczegółowym badaniom eksperymentalnym.

## 5.1. WIELOKRYTERIALNA METODA HIERARCHICZNEJ ANALIZY PROBLEMÓW DECYZYJNYCH (AHP)

Wielokryterialna metoda hierarchicznej analizy problemów decyzyjnych - metoda AHP (ang. *Analytic Hierarchy Process - AHP*), opracowana przez Saaty'ego [141,176], to jedna z najczęściej stosowanych technik w przypadku złożonych problemów decyzyjnych, uwzględniających wiele różnych kryteriów. Jest to subiektywna metoda pomiaru, a także jedna z metod heurystycznych, ponieważ łączy elementy matematyki i psychologii. Polega na wykorzystaniu opinii ekspertów do hierarchicznego uszeregowania kryteriów oraz opcji decyzyjnych. Czynniki na każdym poziomie są ważone, co pomaga zidentyfikować i wybrać najważniejsze elementy w ocenie każdej alternatywy. Elementy te są następnie porównywane ze sobą w tzw. porównaniach parami. Proces ten obejmuje ustalanie priorytetów, porównywanie kryteriów oraz nadawanie im odpowiednich wag [177].

Efektom zastosowania metody AHP jest macierz porównań, która zawiera wartości odpowiadające liczbie wszystkich elementów na każdym poziomie hierarchii. Oceny te są zapisywane w kwadratowej macierzy  $A = [a_{ij}]$ , gdzie elementy  $a_{ij}$  reprezentują preferencje osoby podejmującej decyzję. Macierz ta jest tzw. macierzą proporcjonalną, której właściwości są kluczowe zarówno do określenia względnych wag (ważności) poszczególnych elementów, jak i do analizy spójności dokonywanych porównań.

Macierz porównań parami  $A$  jest następnie przekształcana (normalizowana) w macierz  $B = [b_{ij}]$ , której elementy są równe (1):

$$b_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sum_{i=1}^n a_{ij}} \quad (1)$$

gdzie:

$b_{ij}$  – znormalizowana wartość elementu w  $i$ -tym wierszu i  $j$ -tej kolumnie macierzy  $B$ ,

$a_{ij}$  – element macierzy porównań parami  $A$ ,

$n$  – liczba porównywanych elementów.

Wagi ocenianych elementów są ostatecznie określane jako średnie arytmetyczne wierszy znormalizowanej macierzy  $B$ :

$$w_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n b_{ij} \quad (2)$$

gdzie:

$w_{ij}$  – waga  $i$ -tego kryterium,

$b_{ij}$  – znormalizowana wartość elementu w  $i$ -tym wierszu i  $j$ -tej kolumnie macierzy  $B$ ,

$n$  – liczba porównywanych elementów.

W celu zdefiniowania odpowiedniej macierzy porównań, oceny uzyskane w porównaniach parami muszą zostać przeliczone na wartości liczbowe zgodnie z przyjętą skalą. Preferencje ekspertów wyrażane są za pomocą 9-stopniowej skali Saaty'ego, przedstawionej w tabeli 2. Skala ta służy do oceny siły wzajemnych preferencji pomiędzy porównywanymi elementami – od równej do skrajnej dominacji jednego elementu nad drugim. Wartości 1, 3, 5, 7 i 9 odpowiadają ocenom podstawowym, natomiast wartości 2, 4, 6 i 8 stanowią oceny pośrednie [141].

Tabela 2. Podstawowa skala porównań kryteriów i wariantów decyzyjnych w metodzie AHP [141]

Skala ważności	Definicja	Wyjaśnienie
9	Ekstremalna lub absolutna przewaga	Dowody faworyzujące jeden element nad innym
7	Bardzo mocna przewaga	Jeden element jest bardzo silnie faworyzowany w stosunku do innego
5	Mocna przewaga	Doświadczenie lub osąd zdecydowanie faworyzuje jeden element nad innym
3	Słaba lub umiarkowana przewaga	Doświadczenie lub osąd nieznacznie faworyzuje jeden element nad innym
1	Równe znaczenie	Dwa elementy w równym stopniu przyczyniają się do osiągnięcia celu
2,4,6,8	Dla porównań kompromisowych pomiędzy powyższymi wartościami	Używane do reprezentowania kompromisu między preferencjami o wagach 1, 3, 5, 7 i 9

Porównań dwukierunkowych dokonują eksperci z danej dziedziny, jednak proces ten obciążony jest ryzykiem subiektywnych błędów. Dlatego wiarygodność wyników weryfikuje się, obliczając indeks zgodności ( $CI$ ) oraz stosunek zgodności ( $CR$ ). Jako pierwszy, po ustaleniu odpowiedniej macierzy porównań parami, obliczany jest indeks zgodności  $CI$  za pomocą równania (3):

$$CI = \frac{(\lambda_{max} - n)}{(n-1)} \quad (3)$$

gdzie:

$CI$  – indeks zgodności,

$n$  – oznacza rozmiar macierzy  $A$ ,

$\lambda_{max}$  – to współczynnik niespójności, oznaczony przez największą wartość własną macierzy.

W kolejnym kroku ocenie podlega poprawność porównań, określając stosunek zgodności  $CR$ , równanie (4):

$$CR = \frac{CI}{RI} \quad (4)$$

gdzie:

$CR$  – stosunek zgodności,

$CI$  – indeks zgodności,

$RI$  – losowy wskaźnik zależny od rozmiaru macierzy  $A$ .

Wartości losowego wskaźnika  $RI$  przedstawiono w tabeli 3. Zgodnie z przyjętą metodyką porównanie uznaje się za spójne, jeśli wartość  $CR$  jest mniejsza niż 0,1 (co odpowiada maksymalnie 10 % niezgodności w porównaniach parami). W przypadku uzyskania wyższych wartości oceny należy ponownie przeanalizować [140].

Tabela 3. Wartość wskaźnika zależnego od wielkości macierzy  $RI$  [140]

Rozmiar macierzy porównań parami ( $n$ )	3	4	5	6	7	8	9	10
Losowy wskaźnik ( $RI$ )	0,5247	0,8816	1,1086	1,2476	1,3417	1,4057	1,4499	1,4854

Wielokryterialna metoda hierarchicznej analizy problemów decyzyjnych jest wykorzystywana w różnych branżach - przemysłowej, biznesowej, rządowej i wojskowej. Zaletą tej metody jest oparcie na trzech elementach: doświadczeniu, intuicji i danych fizycznych. AHP może uwzględniać zarówno aspekty ilościowe, jak i jakościowe problemu decyzyjnego. AHP zostało wyróżnione jako posiadające następujące zalety [139,176,177]:

- użyteczność,
- intuicyjny i łatwo zrozumiały system,
- rozwiązywanie trudnych problemów poprzez podzielenie ich na mniejsze, prostsze kroki,
- nie wymaga dodatkowych informacji.

Metoda AHP ma również ograniczenia, w szczególności są to [139]:

- subiektywny charakter metody,
- znaczna złożoność obliczeń także przy prostych problemach,
- proces oceny opiera się na przekształcaniu osobistych emocji w oceny liczbowe,
- kryteria i podkryteria mogą zmieniać swoją wartość w czasie i przestrzeni.

## 5.2. METODA OPTIMUM

Metoda OPTIMUM jest techniką wielokryterialnej oceny jakości, opartą na analizie odległości badanych elementów od punktu kryterialnego, nazywanego punktem idealnym o współrzędnych (1,1). W diagnostyce technicznej oraz ocenie systemów metoda ta stosowana jest do analizy parametrów sygnałów pomiarowych pod względem ich jakości oraz wrażliwości na zmiany stanu. OPTIMUM obejmuje utworzenie macierzy obserwacji, ocenę statystyczną parametrów, a następnie normalizację oraz maksymalizację przyjętych wskaźników jakości. Na podstawie wyznaczonych wskaźników określone są wartości idealne, a następnie obliczane są odległości poszczególnych elementów od punktu idealnego (1,1), co umożliwi ich hierarchizację i optymalizację w oparciu o przyjęte wskaźniki jakości [143,174,178].

Metoda ta pozwala na przypisanie wskaźnika informacyjnego do poszczególnych właściwości fizykochemicznych olejów. Jej celem jest indywidualna ocena parametrów fizykochemicznych zgodnie z przyjętymi wskaźnikami jakości oraz utworzenie rankingu ich współczynników wagowych (ważności) wykorzystywanych w procesie oceny olejów. Podstawą analizy jest wyznaczenie odległości parametrów od punktu idealnego (1,1) [143]. Na potrzeby niniejszej pracy przyjęto dwa wskaźniki jakości:

- $f_{1j}$  – wskaźnik opisujący zmienność j-tego parametru, określający stopień zróżnicowania wartości danego parametru pomiędzy badanymi olejami oraz informujący o jego zdolności do rozróżniania poszczególnych olejów; wyznaczany zgodnie z równaniem (5),
- $f_{2j}$  – wskaźnik korelacji określający siłę zależności j-tego parametru z wskaźnikiem lepkości, przyjętym jako parametr odniesienia w analizie OPTIMUM; wyznaczany zgodnie z równaniem (6).

$$f_{1j} = \frac{\sigma_j}{\bar{s}_j} \quad (5)$$

gdzie:

$f_{1j}$  – wskaźnik zmienności j-tego parametru fizykochemicznego,  
 $\sigma_j$  – odchylenie standardowe wartości j-tego parametru,  
 $\bar{s}_j$  – średnia arytmetyczna j-tego parametru,  
 $j$  – indeks oznaczający poszczególne parametry fizykochemiczne.

$$f_{2j} = \frac{1}{\sigma_x \sigma_y} \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (6)$$

gdzie:

$f_{2j}$  – wskaźnik korelacji j-tego parametru,  
 $x_i$  – wartość j-tego parametru dla i-tego oleju,  
 $y_i$  – ranga oleju wynikająca z uporządkowania względem wskaźnika lepkości,  
 $\bar{x}, \bar{y}$  – średnie arytmetyczne zmiennych  $x$  i  $y$ ,  
 $\sigma_x, \sigma_y$  – odchylenie standardowe dla  $x$  i  $y$ ,

$n$  – liczba analizowanych olejów,  
 $i$  – indeks olejów.

W wyniku maksymalizacji przyjętych wskaźników jakości oraz ich normalizacji względem wartości maksymalnych, otrzymuje się znormalizowane charakterystyki statystyczne wrażliwości parametrów ( $f_{1j}^*$ ,  $f_{2j}^*$ ), wyznaczone zgodnie z równaniem (7). Normalizacja ta prowadzi do jednoznacznego określenia współrzędnych punktu kryterialnego o wartościach (1,1) który stanowi punkt odniesienia w dalszej analizie. Wyznaczony punkt ma charakter abstrakcyjny i stanowi teoretyczny wzorzec, odpowiadający jednoczesnemu osiągnięciu maksymalnych wartości znormalizowanych wskaźników jakości [143]:

$$f_j^* = \frac{f_j}{\max(f_j)} \quad (7)$$

gdzie:

$f_j^*$  – znormalizowana wartość wskaźnika jakości dla j-tego parametru,  
 $f_j$  – wartość wskaźnika jakości przed normalizacją,  
 $\max(f_j)$  – maksymalna wartość danego wskaźnika jakości,  
 $j$  – indeks oznaczający poszczególne parametry fizykochemiczne.

Określenie odległości poszczególnych parametrów od punktu idealnego jest możliwe przy przyjęciu, że współrzędne j-tego parametru w przestrzeni kryteriów opisane są przez znormalizowane wskaźniki jakości ( $x = f_{1j}^*$ ,  $y = f_{2j}^*$ ), a wartości punktu idealnego otrzymuje się dla współrzędnych ( $x = 1$ ,  $y = 1$ ). Odległość j-tego parametru od punktu idealnego ( $L_j$ ) jest zdefiniowana na podstawie odległości euklidesowej, równanie (8):

$$L_j = \sqrt{(1 - f_{1j}^*)^2 + (1 - f_{2j}^*)^2} \quad (8)$$

gdzie:

$L_j$  – odległość od punktu idealnego,  
 $f_{1j}^*$  – znormalizowana wartość wskaźnika zmienności j-tego parametru,  
 $f_{2j}^*$  – znormalizowana wartość wskaźnika korelacji j-tego parametru,  
 $j$  – indeks oznaczający poszczególne parametry fizykochemiczne.

Następnie dla poszczególnych parametrów przypisuje się współczynniki wagowe  $w_j$  zgodnie z równaniem (9):

$$w_j = \frac{\frac{1}{L_j}}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{L_j}\right)} \quad (9)$$

gdzie:

$w_j$  – współczynnik wagowy j-tego parametru,  
 $L_j$  – odległość j-tego parametru od punktu idealnego,  
 $n$  – liczba analizowanych parametrów fizykochemicznych.

Zastosowanie metody OPTIMUM umożliwia przedstawienie wyników w postaci diagramu, z którego można odczytać położenie poszczególnych parametrów w przestrzeni kryteriów względem punktu idealnego.

Zaproponowana metoda charakteryzuje się prostotą obliczeniową oraz czytelną interpretacją wyników, opartą na analizie odległości ocenianych parametrów od punktu idealnego. Umożliwia ona obiektywną hierarchizację parametrów bez konieczności subiektywnego przypisywania wag, a także pozwala na graficzną prezentację wyników w przestrzeni wskaźników jakości. Do ograniczeń metody należy jej wrażliwość na dobór wskaźników jakości oraz parametrów odniesienia, a także założenie liniowych zależności pomiędzy analizowanymi parametrami. Metoda OPTIMUM znajduje zastosowanie w diagnostyce technicznej, wielokryterialnej ocenie właściwości materiałowych oraz w analizach porównawczych i optymalizacyjnych [143,174,178].

### **5.3. ZASTOSOWANIE METOD DO OCENY UŻYTKOWEJ OLEJÓW ROŚLINNYCH**

W celu przeprowadzenia oceny jakości użytkowej olejów roślinnych do analizy wybrano dziesięć olejów roślinnych. Do ich oceny zastosowano dwie metody wielokryterialnej analizy decyzyjnej: metodę AHP oraz metodę OPTIMUM. Na podstawie uzyskanych wyników opracowano dwa zestawienia, które pomimo różnic wynikających z odmiennych założeń metod, wykazywały zbieżność w ocenie przydatności poszczególnych olejów. Wyniki te stanowiły podstawę do wyboru trzech olejów roślinnych przeznaczonych do dalszych badań eksperymentalnych.

W celu przeprowadzenia analizy wielokryterialnej z zastosowaniem metody AHP opracowano hierarchiczną strukturę problemu decyzyjnego, odzwierciedlającą sposób oceny olejów smarowych z punktu widzenia ich funkcjonowania w silniku spalinowym. Przyjęta struktura obejmuje dwa poziomy hierarchii i została przedstawiona na Rys. 8.

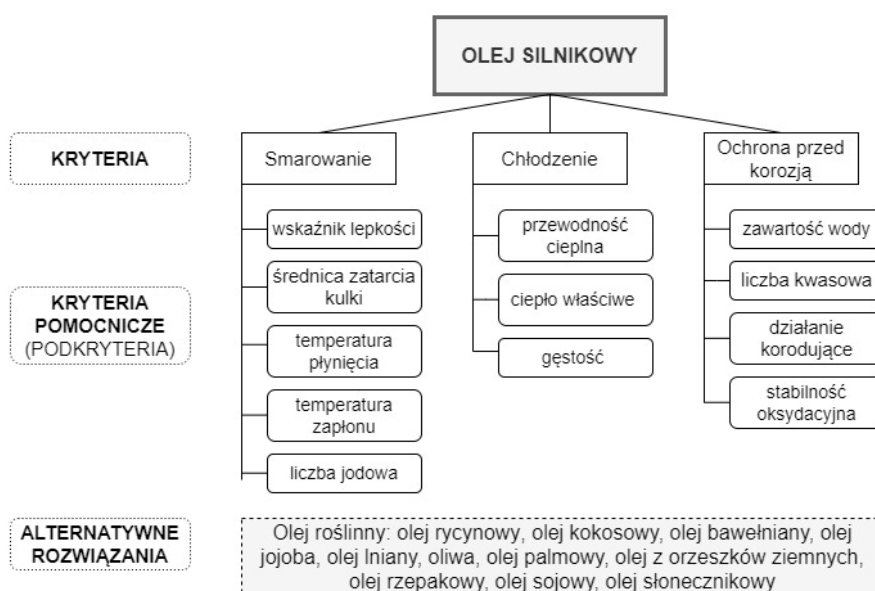
Na pierwszym poziomie hierarchii zdefiniowano kryteria główne, odpowiadające podstawowym funkcjom użytkowemu oleju smarowego w średnioobrotowym, czterosuwowym silniku okrętowym. Zgodnie z powszechnie przyjmowanymi zasadami eksploatacyjnymi, do najważniejszych funkcji oleju należą: zapewnienie skutecznego smarowania elementów współpracujących, odprowadzanie ciepła powstającego podczas pracy silnika oraz ochrona elementów metalowych przed korozją. Na tej podstawie przyjęto trzy kryteria główne: smarowanie, chłodzenie oraz ochrona przed korozją.

Na drugim poziomie hierarchii zdefiniowano kryteria pomocnicze (podkryteria), które stanowią mierzalne parametry fizykochemiczne olejów silnikowych, opisujące zdolność oleju do realizacji wymienionych funkcji. Łącznie uwzględniono dwanaście parametrów: wskaźnik lepkości, gęstość, temperatura płynięcia, liczba jodowa, średnica śladu zużycia, temperatura zapłonu, liczba kwasowa, pojemność cieplna właściwa, przewodnictwo cieplne,

zawartość wody, stabilność utleniania oraz działanie korodujące. Poszczególne parametry przyporządkowano do kryteriów głównych zgodnie z ich znaczeniem.

Dobór podkryteriów przeprowadzono na podstawie badania eksperckiego, w którym uczestniczyli przedstawiciele środowiska akademickiego wydziałów mechanicznych oraz praktycy – mechanicy okrętowi. Respondentom przedstawiono listę 22 potencjalnych parametrów fizykochemicznych i poproszono o wskazanie tych, które ich zdaniem mają kluczowe znaczenie przy wyborze oleju smarowego dla silnika okrętowego, z możliwością zaproponowania własnych parametrów [138].

Wybrane kryteria główne (funkcje oleju smarowego) oraz podkryteria (parametry fizykochemiczne) tworzą zbiór cech, opracowany na podstawie analizy literatury oraz opinii ekspertów, i stanowią podstawę dalszych obliczeń metodą AHP. Zaproponowane podejście nie ma charakteru oceny kompleksowej, lecz koncentruje się na aspektach bezpośrednio związanych z funkcjonalnością oleju oraz bezpieczeństwem eksploatacyjnym. Strukturę hierarchiczną problemu decyzyjnego przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Drzewo hierarchii dla problemu decyzyjnego przy wyborze dodatku roślinnego do oleju mineralnego dla uwzględnionych kryteriów i podkryteriów. Opracowanie własne

Kryterium smarowanie obejmuje między innymi wskaźnik lepkości, temperaturę zapłonu i temperaturę płynięcia. Wymienione parametry bezpośrednio wpływają na wydajność tribologiczną, jakość pracy smaru oraz zakres temperatur pracy. Wymienione trzy parametry smarów są głównie determinowane przez strukturę atomową i cząsteczkową, a także obecność wiązań i interakcji w oleju [179]. Dla prawidłowego funkcjonowania smarowania

w silnikach, oleje muszą mieć wysoki wskaźnik lepkości, niską temperaturę płynięcia oraz wysoką temperaturę zapłonu, co umożliwia utrzymanie właściwego smarowania w skrajnych temperaturach pracy przy minimalnych zmianach właściwości oleju. Średnica śladu zużycia (pomiar na maszynie czterokulowej) oraz liczba jodowa zostały dodane jako właściwości związane z jakością smarowania.

Kolejnym kryterium jest chłodzenie. Energia w silniku jest nieodwracalnie tracona podczas procesu spalania, a temperatura pracy rośnie z powodu tarcia między elementami urządzenia. System smarowania wypełniony odpowiednim olejem silnikowym zapewnia odprowadzanie tego ciepła. Olej smarujący wspomaga czynnik chłodzący, który odbiera ciepło tylko z określonych elementów silnika. Kryteria pomocnicze opisujące zdolność chłodzenia to przewodność cieplna, ciepło właściwe oraz gęstość.

Spalanie paliwa powoduje powstawanie korodujących kwasów, które mogą niszczyć powierzchnie elementów silnika. Taki proces korozji może być spowolniony poprzez dodanie specjalnych dodatków do oleju smarowego. Z czasem jednak olej silnikowy może ulegać utlenianiu w kontakcie z tlenem, co prowadzi do wzrostu jego kwasowości i osłabienia właściwości ochronnych, w tym zdolności przeciwdziałania korozji. W celu oceny tej funkcji smaru analizuje się m.in. zawartość wody, liczbę kwasową, odporność na korozję oraz stabilność oksydacyjną w temperaturze 110 °C. W przypadku olejów roślinnych, ze względu na ich naturalne pochodzenie oraz brak dodatków o charakterze alkalicznym, do oceny ich stanu chemicznego stosuje się liczbę kwasową. Parametr ten określa ilość wolnych kwasów tłuszczowych powstałych na skutek procesów hydrolizy i utleniania, które mają istotny wpływ na właściwości użytkowe oleju. W przeciwieństwie do olejów mineralnych, w których kluczową rolę odgrywa liczba zasadowa (ang. *Base Number* - BN) – związana z obecnością dodatków neutralizujących kwaśne produkty spalania – oleje naturalne pozbawione są takich komponentów. Dlatego liczba kwasowa stanowi bardziej adekwatny wskaźnik do oceny olejów roślinnych.

Kolejnym etapem w ocenie AHP było opracowanie macierzy porównań parami przez ten sam panel ekspertów, który uczestniczył w doborze kryteriów i podkryteriów. Wszyscy respondenci indywidualnie stworzyli macierze porównań parami dla kryteriów oraz podkryteriów, korzystając z podstawowej skali oceny Saaty'ego, przedstawionej w tabeli 2.

### 5.3.1. Wyniki metody AHP

Założono, że wszystkie indywidualne oceny ekspertów mają jednakową wagę, dlatego do opracowania ogólnych macierzy porównań zastosowano średnią arytmetyczną ich indywidualnych ocen. Pierwszą macierz, którą przedstawiono w tabeli 4 stanowią porównania parami podstawowych trzech funkcji oleju smarowego w silniku (macierz porównań kryteriów). Macierz dla parametrów fizykochemicznych opisujących funkcję smarowania przedstawiono w tabeli 5. Natomiast w tabeli 6 przedstawiono macierz dla parametrów opisujących funkcję

chłodzenia. W tabeli 7 przedstawiono macierz porównań parami dla funkcji ochronnej przed korozją. W każdej z zaprezentowanych macierzy komórki na przekątnej mają wartość 1 jako porównanie poszczególnego czynnika samego ze sobą. Powyżej tej przekątnej umieszczone są wyniki porównania ze sobą dwóch poszczególnych kryteriów. Z kolei poniżej przekątnej znajduje się odwrotność tych porównań.

Tabela 4. Macierz porównań dla funkcji oleju smarnego w silniku

	Smarowanie	Chłodzenie	Ochrona przed korozją
Smarowanie	1	5	3
Chłodzenie	0,20	1	0,33
Ochrona przed korozją	0,33	3	1

Tabela 5. Macierz porównań dla parametrów fizykochemicznych opisujących funkcję smarowania

	Wskaźnik lepkości	Średnica śladu zużycia	Temperatura płynięcia	Temperatura zapłonu	Liczba jodowa
Wskaźnik lepkości	1	1	3	3	5
Średnica śladu zużycia	1	1	0,33	3	3
Temperatura płynięcia	0,33	3	1	3	3
Temperatura zapłonu	0,33	0,33	0,33	1	1
Liczba jodowa	0,20	0,33	0,33	1	1

Tabela 6. Macierz porównań dla parametrów fizykochemicznych opisujących funkcję chłodzenia

	Przewodność cieplna	Ciepło właściwe	Gęstość
Przewodność cieplna	1	3	5
Ciepło właściwe	0,33	1	3
Gęstość	0,20	0,33	1

Tabela 7. Macierz porównań dla parametrów fizykochemicznych opisujących funkcje związanej z ochroną przed korozją

	Zawartość wody	Liczba kwasowa	Działanie korodujące	Stabilność oksydacyjna w 110 °C
Zawartość wody	1	0,14	0,14	0,14
Liczba kwasowa	7	1	3	3
Działanie korodujące	7	0,33	1	3
Stabilność oksydacyjna w 110 °C	7	0,33	0,14	1

W wyniku podzielenia sumy ocen otrzymanych dla każdego elementu przez sumę wszystkich ocen, obliczono wagi określające istotę wybranych funkcji oraz parametrów fizykochemicznych na jakość pracy oleju silnikowego. Wszystkie uzyskane wagi zaprezentowano w tabeli 8. Dla grupy ekspertów, najważniejszą funkcją oleju silnikowego jest smarowanie (0,6333), a następnie ochrona przed korozją (0,2605), a najmniej istotną funkcją oleju jest chłodzenie (0,1062). Wynika to z charakterystyki silników wykorzystywanych w transporcie morskim, w których może być spalane paliwo o wyższej zawartości siarki, dlatego efekt przeciwdziałania korozji oleju jest ważniejszy niż efekt chłodzenia, za który odpowiedzialny jest oddzielny system silnika. W tabeli 8 przedstawiono również wagę każdego kryterium pomocniczego (kolumna czwarta). Wskaźnik lepkości jest najistotniejszym parametrem dotyczącym smarowania, a przewodność cieplna jest najważniejsza dla chłodzenia. Natomiast dla ochrony przed korozją najistotniejsza jest liczba kwasowa. Według ekspertów największy udział w ocenie mają wskaźnik lepkości, temperatura płynięcia i średnica śladu zużycia. Najmniejszy udział mają gęstość oleju oraz zawartość wody.

Tabela 8. Tabela wag kryteriów dla metody AHP

Kryterium	Waga kryterium	Kryterium pomocnicze	Waga kryterium pomocniczego	Waga ostateczna ( $w_{ij}$ )	Poprawność porównań (CR) [%]
Smarowanie	0,6333	Wskaźnik lepkości	0,3565	0,2258	9,11
		Średnica śladu zużycia	0,2191	0,1388	
		Temperatura płynięcia	0,2698	0,1709	
		Temperatura zapłonu	0,0819	0,0519	

		Liczba jodowa	0,0726	0,0460	
Chłodzenie	0,1062	Przewodność cieplna	0,6333	0,0672	3,72
		Ciepło właściwe	0,2605	0,0277	
		Gęstość	0,1062	0,0113	
Ochrona korozyjna	0,2605	Zawartość wody	0,0444	0,0116	8,7
		Liczba kwasowa	0,4977	0,1297	
		Działanie korodujące	0,2889	0,0753	
		Stabilność oksydacyjna, 110 °C	0,1689	0,0440	
suma	1		1	1	

W celu oceny poprawności otrzymanych wyników obliczono wskaźnik zgodności (*CI*), a następnie na jego podstawie wyznaczono stosunek zgodności (*CR*). Wartość *CR* została określona dla wszystkich macierzy porównań parami i we wszystkich przypadkach nie przekroczyła wartości granicznej 10 %. Oznacza to, że przeprowadzone porównania cechują się akceptowalnym poziomem spójności i mogą być uznane za wiarygodne.

### 5.3.2. Wyniki metody OPTIMUM

W metodzie OPTIMUM przeprowadzono porównanie parametrów fizykochemicznych olejów roślinnych pod kątem ich przydatności do zastosowania w silnikach okrętowych. Do obliczeń wykorzystano zestaw parametrów wyłonionych w ramach hierarchicznej struktury problemu decyzyjnego zdefiniowanej metodą AHP (rys.8).

Tabela 9. Zmienności parametrów oraz współczynniki korelacji według metody OPTIMUM

Parametr	Wskaźnik opisujący zmienność parametru, $f_{1j}$	Normalizacja wskaźnika opisującego zmienność, $f_{1j}^*$	Wskaźnik korelacji, $f_{2j}$	Normalizacja wskaźnika korelacji, $f_{2j}^*$
Wskaźnik lepkości	0,992	0,020	0,860	1,000
Średnica śladu zużycia	1,325	0,027	0,106	0,124

Temperatura płynięcia	48,654	1,000	0,363	0,422
Temperatura zapłonu	0,959	0,020	0,068	0,079
Liczba jodowa	1,181	0,024	0,793	0,922
Przewodność cieplna	0,826	0,017	0,159	0,185
Ciepło właściwe	0,581	0,012	0,164	0,190
Gęstość	0,546	0,011	0,373	0,434
Zawartość wody	0,966	0,020	0,246	0,287
Liczba kwasowa	1,165	0,024	0,233	0,272
Działanie korodujące	0,359	0,007	0,406	0,472
Stabilność oksydacyjna, 110 °C	1,979	0,041	0,746	0,868

W pierwszym etapie obliczono wskaźnik zmienności parametrów  $f_{1j}$ , następnie wyznaczono wskaźnik korelacji  $f_{2j}$ . Kolejnym krokiem była normalizacja uzyskanych wartości wskaźników jakości do wartości maksymalnych, zgodnie z założeniami metody OPTIMUM. Uzyskane wyniki zestawiono i przedstawiono w tabeli 9.

W kolejnym etapie obliczeń, korzystając z równania (8), wyznaczono odległości poszczególnych parametrów od punktu idealnego. Odległości te stanowiły kluczowy element analizy, pozwalając na identyfikację różnic między badanymi olejami pod kątem ich parametrów fizykochemicznych. Następnie, na podstawie równania (9), obliczono współczynniki wrażliwości tj. wagi parametrów. Współczynniki te zostały użyte do stworzenia klasyfikacji olejów roślinnych. Wszystkie wyniki przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Odległości od punktu idealnego oraz współczynniki wrażliwości według metody OPTIMUM

Parametr	Odległość od punktu idealnego, $L_j$	Współczynnik wrażliwości, $w_j$ (waga)
Wskaźnik lepkości	0,980	0,090
Średnica śladu zużycia	1,309	0,068
Temperatura płynięcia	0,578	0,153
Temperatura zapłonu	1,345	0,066
Liczba jodowa	0,979	0,090
Przewodność cieplna	1,277	0,069
Ciepło właściwe	1,277	0,069
Gęstość	1,139	0,078
Zawartość wody	1,212	0,073
Liczba kwasowa	1,218	0,073

Działanie korodujące	1,124	0,079
Stabilność oksydacyjna, 110 °C	0,968	0,091

#### 5.4. KLASYFIKACJA OLEJÓW ROŚLINNYCH

Kolejnym krokiem w tworzeniu klasyfikacji olejów roślinnych jest skalowanie parametrów fizykochemicznych przedstawionych w tabeli 11, co wykonano na podstawie równania (10) oraz (11). Proces ten pozwala na normalizację danych, tak aby wszystkie wartości mieściły się w tym samym przedziale. Zastosowano metodę skalowania do zakresu  $< 0, 1 >$ , co umożliwiła porównywanie parametrów o różnych jednostkach i skalach. W przypadku stymulantów, czyli parametrów, dla których większa wartość oznacza korzystniejsze właściwości użytkowe (temperatura zapłonu, wskaźnik lepkości, gęstość, przewodność cieplna, ciepło właściwe, stabilność oksydacyjna), zastosowano równanie (10), które zachowuje naturalną interpretację: wartość „1” przypisywana jest parametrowi najkorzystniejszemu, a „0” — najmniej korzystnemu (im większa wartość, tym lepiej). Natomiast dla destymulantów, czyli parametrów, których niższe wartości są pożądane (średnica śladu zużycia, temperatura płynięcia, zawartość wody, działanie korodujące, liczba kwasowa, liczba jodowa), zastosowano równanie (11), które odwraca skalę – przypisując wartość „1” najmniejszym, a „0” największym wartościom.

$$x' = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (10)$$

$$x' = \frac{x_{\max} - x}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (11)$$

gdzie:

$x'$  – wartość znormalizowana,

$x$  – wartość pierwotna,

$x_{\max}$  – maksymalna wartość danego parametru fizykochemicznego w zbiorze wszystkich analizowanych olejów,

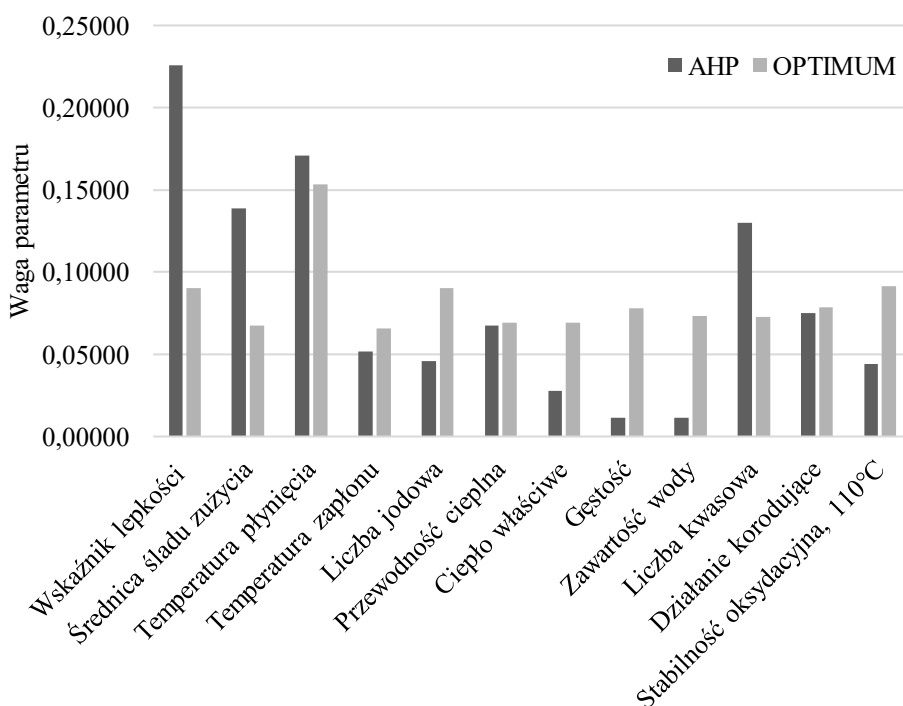
$x_{\min}$  – minimalna wartość danego parametru fizykochemicznego w zbiorze wszystkich analizowanych olejów.

Zastosowanie przedstawionych metod skalowania, umożliwiło opracowanie końcowej klasyfikacji olejów, opartej na zestandaryzowanych danych oraz wagach parametrów fizykochemicznych, wyznaczonych za pomocą metod AHP i OPTIMUM. Wyniki skalowania przedstawiono w tabeli 12.

Porównanie wag uzyskanych dla wybranych parametrów olejów roślinnych przedstawiono na rysunku 9. Zgodnie z metodą AHP najwyższą wagę przypisano wskaźnikowi lepkości (0,2258), co wskazuje, że parametr ten jest uznawany przez ekspertów za najistotniejszy w ocenie olejów smarnych, ze względu na jego kluczową rolę w opisie zależności lepkości od temperatury pracy silnika. Najniższą wagę w tej metodzie uzyskała gęstość (0,0113), co świadczy o jej relatywnie niewielkim znaczeniu decyzyjnym. Jednocześnie w metodzie AHP obserwuje się znaczne zróżnicowanie wag parametrów, ponieważ największa

waga jest niemal dwudziestokrotnie wyższa od najmniejszej, co odzwierciedla subiektywny charakter ocen eksperckich i hierarchicznej struktury porównań parami.

W metodzie OPTIMUM, opartej na analizie odległości parametrów od punktu idealnego, uzyskano bardziej wyrównany rozkład wag. Najwyższą wagę przypisano temperaturze płynięcia (0,1533), natomiast najniższą temperaturze zapłonu (0,0658). Stosunek największej do najmniejszej wagi wynosi około 2,3; co wskazuje, że żaden z analizowanych parametrów nie dominuje wyraźnie nad pozostałymi w procesie oceny. Wartości wag w metodzie OPTIMUM wynikają bezpośrednio z analizy statystycznej danych wejściowych, uwzględniającej zmienność i korelację parametrów fizykochemicznych, a nie z subiektywnych preferencji decyzyjnych.



Rys. 9. Porównanie wag parametrów fizykochemicznych uzyskanych za pomocą metod AHP oraz OPTIMUM

Ostateczna klasyfikacja jest iloczynem znormalizowanych wartości oraz wag parametrów fizykochemicznych. Na podstawie dwóch różnych metod należących do analizy wielokryterialnej, uzyskano oceny dla 10 wybranych olejów roślinnych (rys.10).

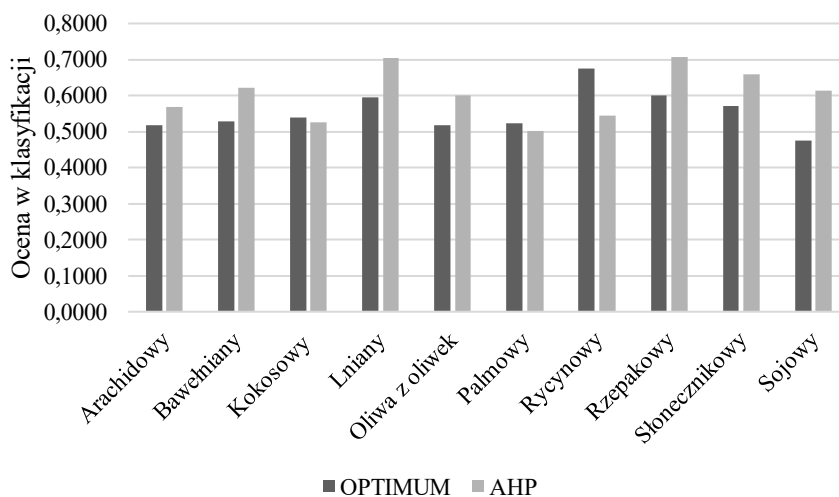
Tabela 11. Parametry wybranych olejów roślinnych [7,9,37,56,58,78,88,91,126,180–187]

Rodzaj oleju	Arachidowy	Bawełniany	Kokosowy	Lniany	Oliwa z oliwek	Palmowy	Rycynowy	Rzepakowy	Słonecznikowy	Sojowy
Wskaźnik lepkości	214	197	169	241	190	186	91	209	206	219
Średnica śladu zużycia [mm]	0,82	0,653	0,836	0,639	0,616	0,517	0,686	0,6	0,685	0,601
Temperatura płynięcia [°C]	-7	-3	23	-15	-3	23,6	-27	-20	-12	-9
Temperatura zapłonu [°C]	177	234	266	241	177	252	248,4	292	274	254
Liczba jodowa [gI/100g]	84-100	90-119	8-11	168-204	75-94	48-58	82-87	98-105	125-140	138-143
Przewodność cieplna [W/m*K]	0,17	0,172	0,19	0,17	0,166	0,17	0,16	0,16	0,168	0,17
Ciepło właściwe [J/kg*K]	2,09	1,91	2,09	2,03	2,89	2,1	2	1,9	2,03	1,98
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	0,903	0,918	0,918	0,938	0,918	0,919	0,96	0,912	0,916	0,914
Zawartość wody [%]	0,23	0,22	2,74	0,64	0,2	0,03	0,41	0,07	0,65	0,77
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	0,6-0,99	0,21	0,24	1,25	0,41	5	1,4	0,9	0,51	0,61
Działanie korodujące [-]	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1b
Stabilność oksydacyjna w 110 °C [h]	2,1	1,88	16,6	0,2	3,4	9,24	35,5	7,5	0,9	2,1

Tabela 12. Znormalizowane wartości parametrów olejów roślinnych

Rodzaj oleju	Arachidowy	Bawełniany	Kokosowy	Lniany	Oliwa z oliwek	Palmowy	Rycynowy	Rzepakowy	Słonecznikowy	Sojowy
Wskaźnik lepkości	0,82	0,707	0,52	1	0,66	0,633	0	0,787	0,767	0,853
Średnica śladu zużycia [mm]	0,05	0,572	0	0,618	0,69	1	0,469	0,74	0,473	0,737
Temperatura płynięcia [°C]	0,605	0,526	0,012	0,763	0,526	0	1	0,862	0,704	0,644
Temperatura zapłonu [°C]	0	0,496	0,774	0,557	0	0,652	0,621	1	0,843	0,67
Liczba jodowa [gI/100g]	0,479	0,401	1	0	0,527	0,726	0,527	0,42	0,224	0,174
Przewodność cieplna [W/m*K]	0,333	0,4	1	0,333	0,2	0,333	0	0	0,267	0,333
Ciepło właściwe [J/kg*K]	0,95	0,05	0,95	0,65	0,35	1	0,5	0	0,65	0,4
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	0	0,263	0,263	0,614	0,263	0,281	1	0,158	0,228	0,193
Zawartość wody [%]	0,926	0,93	0	0,775	0,937	1	0,86	0,985	0,771	0,727
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	0,878	1	0,994	0,783	0,958	0	0,752	0,856	0,937	0,916
Działanie korodujące [-]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
Stabilność oksydacyjna w 110 °C [h]	0,054	0,048	0,465	0	0,091	0,256	1	0,207	0,02	0,054

Dla metody OPTIMUM na pierwszym miejscu jest olej rycynowy (0,6736), następnie olej rzepakowy (0,6012) i olej lniany (0,5940). Najniższe oceny otrzymały olej palmowy oraz olej sojowy, co przedstawiono na rysunku 10



Rys. 10. Końcowa klasyfikacja olejów roślinnych

Uzyskane wyniki, zestawione w tabeli 13, wykazują zgodność, pomimo zauważalnych różnic w przypisanych wagach poszczególnych parametrów oceny. Największe rozbieżności zaobserwowano w przypadku oleju sojowego (różnica 0,1370), oleju rycynowego (różnica 0,1294) oraz oleju lnianego (różnica 0,1098). W przypadku oleju lnianego i sojowego różnice te wynikają głównie z wysokiej wartości wskaźnika lepkości, przy jednocześnie niskiej stabilności oksydacyjnej oraz istotnych różnicach wag przypisanych tym parametrom w analizowanych metodach oceny. Olej rycynowy natomiast charakteryzuje się niskim wskaźnikiem lepkości, co skutkuje obniżeniem jego oceny w metodzie AHP. Jednocześnie cechuje się on bardzo korzystną temperaturą płynięcia, która w istotnym stopniu wpłynęła na jego wysoką ocenę końcową w analizie przeprowadzonej metodą OPTIMUM.

Tabela 13. Zestawienie końcowych wyników oceny uzyskanych z zastosowaniem metod AHP i OPTIMUM. Trzy wartości najwyższe, odpowiadające najbardziej korzystnym olejom, oznaczono kolorem szarym

Rodzaj oleju	Metoda AHP	Metoda OPTIMUM
Olej arachidowy	0,5684	0,5178
Olej bawełniany	0,6220	0,5275
Olej kokosowy	0,5266	0,5394
Olej lniany	0,7038	0,5940

Oliwa z oliwek	0,5992	0,5183
Olej palmowy	0,5003	0,5230
Olej rycynowy	0,5442	0,6736
Olej rzepakowy	0,7073	0,6012
Olej słonecznikowy	0,6582	0,5713
Olej sojowy	0,6130	0,4760

Na podstawie przeprowadzonych analiz, do etapów badań laboratoryjnych jednoznacznie zakwalifikowano dwa z analizowanych olejów: lniany oraz rzepakowy. Wybór trzeciego oleju wymagał dodatkowej analizy.

Olej lniany, zaliczany do grupy olejów niejadalnych, wyróżnia się najwyższym wskaźnikiem lepkości spośród analizowanych próbek, a także niską zawartością wody i niską liczbą kwasową.

Olej rzepakowy zawiera dużą ilość kwasu erukowego. Taka struktura chemiczna nadaje mu bardzo dobre właściwości w zakresie ochrony przed korozją, a także zapewnia najwyższą temperaturę zapłonu spośród analizowanych próbek. Ponadto, olej ten wyróżniał się zrównoważonymi wartościami pozostałych parametrów fizykochemicznych.

Wybór trzeciego oleju wymagał dodatkowej analizy, ponieważ wyniki obu metod wielokryterialnych były rozbieżne: w metodzie OPTIMUM olej rycynowy uzyskał pierwszą pozycję, natomiast w metodzie AHP znalazł się na siódmym miejscu. Z kolei w metodzie AHP trzecie miejsce zajął olej słonecznikowy. W tej sytuacji konieczne było uwzględnienie nie tylko wyników klasyfikacji, lecz także wartości poznawczej olejów w kontekście dalszych badań eksperymentalnych.

W tym zestawieniu olej rycynowy, będący przedstawicielem olejów niejadalnych, okazał się bardziej uzasadnionym wyborem do etapu laboratoryjnego. Wynika to z jego nietypowej dla olejów roślinnych struktury chemicznej, w której dominuje kwas rycynolowy zawierający grupę hydroksylową. Nadaje mu to właściwości zdecydowanie odmienne od większości olejów roślinnych, takie jak wysoka lepkość, niska temperatura płynięcia czy podwyższona stabilność oksydacyjna. Właściwości te umożliwiają pozyskanie danych eksperymentalnych poszerzających zakres analiz i pozwalających badać zjawiska niedostępne przy zastosowaniu olejów opartych wyłącznie na typowych triacyloglicerolach [108–110,188]. Jednocześnie profil kwasów tłuszczowych oleju słonecznikowego (dominacja kwasu linolowego) wpisuje się w zakres właściwości reprezentowanych już przez oleje rzepakowy i lniany, przez co jego włączenie nie zwiększałoby różnorodności badanych próbek [7].

Do dalszych badań zakwalifikowano trzy oleje roślinne reprezentujące odmienne właściwości fizykochemiczne:

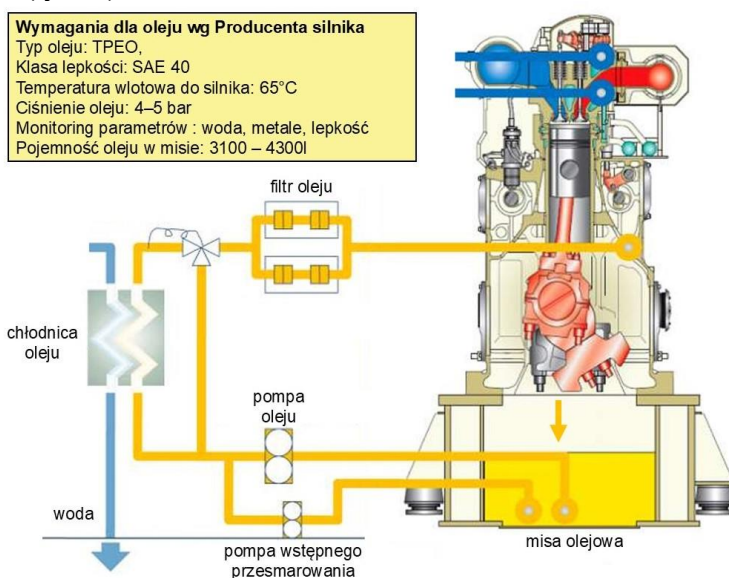
- rzepakowy,
- rycynowy,
- lniany.

## 6. METODYKA BADAŃ

Niniejszy rozdział przedstawia metodyczne założenia prowadzonych badań eksperymentalnych. Zaprezentowano obiekt oraz przedmiot badań, materiały badawcze, zastosowaną aparaturę pomiarową oraz metody analizy danych wykorzystane do opracowania i interpretacji uzyskanych wyników.

### 6.1. IDENTYFIKACJA OBIEKTU I PRZEDMIOTU BADAŃ

Obiektem odniesienia był układ smarowania średnioobrotowego silnika okrętowego o zapłonie samoczynnym, stosowanego jako napędy główne na małych i średnich jednostkach pływających oraz jako silniki zespołów prądotwórczych na jednostkach dużych. Analizę przeprowadzono w odniesieniu do silnika MAN L32/40, stanowiącego reprezentatywny przykład tej klasy jednostek napędowych [189]. Na podstawie dokumentacji technicznej producenta określono schemat przepływu oleju oraz wymagania stawiane środkowi smarnemu (rys.11).



Rys. 11. Schemat układu smarowania silnika średnioobrotowego MAN L32/40 z uwzględnieniem wymagań dla oleju smarnego. Opracowanie na podstawie [189]

Analiza warunków eksploatacyjnych silnika miała na celu wyznaczenie parametrów brzegowych niezbędnych do zaprojektowania badań laboratoryjnych. Z dokumentacji technicznej określono temperaturę nominalną oleju na wejściu do silnika (65-70 °C) oraz zakres temperatur przed rozruchem (40–65 °C). Producent nie podaje temperatur elementów konstrukcyjnych mających bezpośredni kontakt z olejem, dlatego w tym zakresie posłużono się danymi literaturowymi. Z badań dotyczących pracy łożysk ślizgowych w silnikach wysokoprężnych wynika, że

temperatura panewek łożysk głównych w warunkach obciążenia może osiągać 103–127 °C, a temperatura oleju w obszarze łożysk wzrasta względem temperatury zasilania [190]. Badania z zakresu wymiany ciepła w silnikach spalinowych wskazują ponadto, że olej w skrzyni korbowej oraz w strefach intensywnego odbioru ciepła może osiągać 110–140 °C [191].

Olej w trakcie eksploatacji pozostaje w kontakcie z elementami wykonanymi z żeliwa, stali węglowej i stopowej oraz stopów metali nieżelaznych stosowanych w łożyskach ślizgowych i powłokach ochronnych.

Projektując program badań laboratoryjnych uwzględniono następujące uwarunkowania eksploatacyjne silnika MAN L32/40:

- zakres temperatur pracy oleju,
- zmienność szybkości ścinania jako czynnik determinujący zachowanie reologiczne oleju w warunkach dynamicznych,
- środowisko materiałowe układu smarowania.

Przedmiot badań stanowiły właściwości fizykochemiczne, reologiczne i tribologiczne wybranych olejów roślinnych oraz ich mieszanin z olejem mineralnym, analizowane w kontekście wymagań stawianych środkom smarnym stosowanym w czterosurowych silnikach okrętowych.

Zakres pracy obejmował badania laboratoryjne umożliwiające ocenę potencjału zastosowania wybranych środków smarowych w dalszych badaniach eksploatacyjnych prowadzonych na rzeczywistych jednostkach napędowych.

## 6.2. MATERIAŁY BADAWCZE

W niniejszym podrozdziale przedstawiono charakterystykę materiałów badawczych wykorzystanych w pracy, obejmujących trzy oleje roślinne (rys.12) oraz okrętowy olej mineralny Marinol RG 1240. Zaprezentowano ich właściwości fizykochemiczne oraz typowe zastosowania przemysłowe. Olej Marinol RG 1240 w badaniach pełnił funkcję oleju porównawczego oraz stanowił bazę do przygotowania mieszanin z olejami roślinnymi.



Rys. 12. Zdjęcie poglądowe olejów roślinnych wykorzystanych do badań oraz ich surowce: od lewej – olej lniany (nasiona lnu zwyczajnego), olej rycynowy (owoce i liście rącznika pospolitego) oraz olej rzepakowy (kwiaty rzepaku oleistego); Źródło: Freepik.com

### 6.2.1. Olej lniany

Olej lniany pozyskuje się poprzez tłoczenie lub ekstrakcję siemienia lnianego, będącego nasionami rośliny jednorocznej. Substancja może mieć barwę od bezbarwnej do jasnożółtej [10]. Olej lniany klasyfikowany jest jako olej schnący, co wynika z jego wysokiej zawartości estrów wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, w szczególności kwasu  $\alpha$ -linolenowego. Typowy olej lniany składa się głównie z trzech kwasów tłuszczowych: kwasu  $\alpha$ -linolenowego (45–60 %), kwasu linolowego (15–25 %) oraz kwasu oleinowego (15–30 %). Ponadto zawiera niewielkie ilości nasyconych kwasów tłuszczowych, głównie kwasu palmitynowego (5–7 %) oraz kwasu stearynowego (2–4 %), a także śladowe ilości innych kwasów tłuszczowych [45,56,103]. Do licznych zalet oleju lnianego zalicza się wysoki wskaźnik lepkości, wysoką temperaturę zapłonu, dobrą smarność, niskie straty parowania oraz niski współczynnik tarcia. Jednocześnie olej lniany charakteryzuje się bardzo niską stabilnością oksydacyjną, co istotnie ogranicza jego trwałość eksploatacyjną [10,45]. Podstawowe właściwości fizykochemiczne oleju lnianego zaprezentowano w tabeli 14.

Tabela 14. Podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz potencjalne zastosowanie oleju lnianego

Parametr	Jednostka	Wartość	Źródło danych
Lepkość kinematyczna w 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	26,76	Badania własne ASTM D7279-20
Lepkość kinematyczna w 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	6,956	Badania własne ASTM D7279-20
Wskaźnik lepkości	-	241	Badania własne DIN 2909
Temperatura płynięcia	°C	-15	[56]
Temperatura zapłonu	°C	241	Badania własne ASTM D6450
Liczba zasadowa	mg KOH/g	0,01	Badania własne PN-ISO 3771
Stabilność oksydacyjna w 110 °C	h	0,2	Tabela 11
Badanie działania korodującego na miedzi	ocena	1a	Badania własne PN-EN ISO 2160
Potencjalne zastosowanie oleju	Produkcja powłok, farb, lakierów oraz bejcy		[7,53]

Ze względu na swoje schnące właściwości olej lniany jest najczęściej wykorzystywany przy produkcji farb oraz środków przeznaczony do konserwacji drewna [7]. W literaturze można znaleźć badania dotyczące zastosowania tego oleju jako substancji smarnej. W opracowaniu [122] przebadano olej lniany pod kątem parametrów takich jak: lepkość, gęstość, temperatura płynięcia, temperatura zapłonu i przewodność cieplna. Uzyskane wyniki potwierdziły bardzo dobre właściwości lepkościowo-smarowe oleju lnianego. W publikacji opisano [192] badanie wpływu różnych olejów roślinnych, w tym oleju lnianego, na właściwości reologiczne i tribologiczne oleozeli, które mogą znaleźć zastosowanie jako smary. Prowadzono badania również nad zastosowaniem oleju lnianego jako dodatku do paliwa [45], gdzie oceniono olej jako obiecujące źródło dodatku do oleju napędowego.

### 6.2.2. Olej rycynowy

Olej rycynowy pozyskiwany jest z nasion rącznika pospolitego [108,188,193], dlatego często określany jest olejem rącznikowym. Należy do grupy olejów niejadalnych. Głównym składnikiem oleju rycynowego jest kwas rycynolowy, który stanowi około 90 % jego składu. Pozostałe kwasy tłuszczowe to: kwas linolowy (4 %), kwas oleinowy (3 %), kwas stearynowy (1 %) oraz kwas linolenowy (poniżej 1 %) [56,109]. Takie proporcje nadają olejowi unikalne właściwości fizykochemiczne, w tym wysoką lepkość oraz wysoki ciężar właściwy. Dzięki niskiej temperaturze płynięcia oraz dobrym właściwościom smarnym w podwyższonych temperaturach, olej rycynowy znajduje zastosowanie jako środek smarny w silnikach odrzutowych, wysokoprężnych i wyścigowych [57]. Wysoka temperatura zapłonu oraz obecność polarnej grupy hydroksylowej sprawiają, że jest on skuteczny w syntezie dodatków do olejów smarnych [109]. Do głównych wad oleju rycynowego zalicza się niski wskaźnik lepkości oraz ograniczoną stabilność oksydacyjną i termiczną, w porównaniu z olejami mineralnymi [111]. Mimo to znajduje on szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, takich jak produkcja smarów, farmaceutyków, farb, klejów, gum oraz kosmetyków. Potencjalne zastosowania oraz podstawowe właściwości fizykochemiczne oleju rycynowego zaprezentowano w tabeli 15.

Tabela 15. Podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz potencjalne zastosowanie oleju rycynowego

Parametr	Jednostka	Wartość	Źródło danych
Lepkość kinematyczna w 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	236,9	Badania własne ASTM D7279-20
Lepkość kinematyczna w 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	19,17	Badania własne ASTM D7279-20
Wskaźnik lepkości	-	91	Badania własne DIN 2909

Temperatura płynięcia	°C	-27	[7]
Temperatura zapłonu	°C	248,4	Badania własne ASTM D6450
Liczba zasadowa	mg KOH/g	<0,01	Badania własne PN-ISO 3771
Stabilność oksydacyjna w 110 °C	h	35,5	Tabela 11
Badanie działania korodującego na miedzi	ocena	1a	Badania własne PN-ISO 3771
Potencjalne zastosowanie oleju	Oleje przekładniowe, smary		[7,53]

W literaturze można znaleźć wiele badań dotyczących oleju rycynowego. W publikacji [111] przeanalizowano właściwości smarne oraz charakterystykę lepkościowo-temperaturową oleju rycynowego w różnych temperaturach. Artykuł [102] przedstawia badania porównawcze modyfikowanego oleju rycynowego z komercyjnymi olejami SAE 50, 40 oraz 20. W [112] z kwasów tłuszczowych oleju rycynowego uzyskano próbkę, która wykazała skuteczną zdolność do tworzenia filmu smarego, przy jednoczesnym zachowaniu podobnej odporności na zużycie oraz niższym współczynniku tarcia w porównaniu z komercyjnym olejem mineralnym. Natomiast w opracowaniu [87] przebadano skuteczność oleju rycynowego w połączeniu z innymi olejami roślinnymi. Na ich podstawie stwierdzono, że mieszaniny z olejem rycynowym są skuteczniejszym rozwiązaniem niż zastosowanie czystego oleju rycynowego.

### 6.2.3. Olej rzepakowy

Rzepak to roślina jednoroczna o jasnożółtych kwiatach. Produkcja oleju rzepakowego może odbywać się trzema metodami: tłoczenia na zimno, tłoczenia na gorąco oraz ekstrakcji heksanem [19]. Rzepak zawiera cztery główne składniki: olej, wodę, białko i błonnik, a także kilka składników pomocniczych, które mogą być istotne w zastosowaniach smarnych, takich jak wolne kwasy tłuszczowe, fosfatydy (gumy) oraz enzymy [36]. Olej rzepakowy charakteryzuje się wysoką zawartością (ok. 90 %) 18-węglowych kwasów nienasyconych. Ponadto jego skład może być wzbogacony o liczne związki bioaktywne, przede wszystkim przeciwutleniacze [194]. Zawartość kwasu linolowego i  $\alpha$ -linolenowego w oleju rzepakowym wynosi zwykle odpowiednio ok. 20 % oraz 10 % [7,56].

Olej rzepakowy po raz pierwszy został zastosowany w XIX wieku jako baza olejowa do smarów wykorzystywanych w silnikach parowych [36]. Potencjalne zastosowania oraz podstawowe właściwości fizykochemiczne oleju rzepakowego zaprezentowano w tabeli 16.

Tabela 16. Podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz potencjalne zastosowanie oleju rzepakowego

Parametr	Jednostka	Wartość	Źródło danych
Lepkość kinematyczna w 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	35,23	Badania własne ASTM D7279-20
Lepkość kinematyczna w 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	7,974	Badania własne ASTM D7279-20
Wskaźnik lepkości	-	209	Badania własne DIN 2909
Temperatura płynięcia	°C	-20	[9]
Temperatura zapłonu	°C	292	Badania własne ASTM D6450
Liczba zasadowa	mg KOH/g	<0,01	Badania własne PN-ISO 3771
Stabilność oksydacyjna w 110 °C	h	7,5	Tabela 11
Badanie działania korodującego na miedzi	ocena	1a	Badania własne PN-ISO 3771
Potencjalne zastosowanie oleju	Produkcja smarów biodegradowalnych do pił łańcuchowych, sprzęzarek, sprzętu rolniczego, biopaliwa		[53,146]

Przeprowadzono wiele badań i analiz dotyczących zastosowania oleju rzepakowego w przemyśle. W pracy [19] wykazano, że olej rzepakowy poprawia przewodność cieplną płynu, co czyni go odpowiednim do zastosowań chłodniczych. Badania stabilności oksydacyjnej przeprowadzone w opracowaniu [195] wykazały, że olej rzepakowy charakteryzuje się najwyższą stabilnością spośród porównywanych olejów roślinnych. Analizy dotyczące oleju rzepakowego oraz jego mieszanin z olejem mineralnym potwierdziły wysoki wskaźnik lepkości oleju rzepakowego [9]. Warto również zaznaczyć, że olej rzepakowy jest preferowanym surowcem do produkcji biodiesla w większości krajów Europy (80 %) ze względu na wyższą wydajność oleju na jednostkę powierzchni w porównaniu z innymi olejami roślinnymi [57].

W Polsce rzepak stanowi podstawową roślinę oleistą wykorzystywaną w przemyśle. Zgodnie z danymi GUS, w 2024 roku krajowa produkcja nasion rzepaku wyniosła około 3,3 mln ton. Znaczna część tego surowca została przeznaczona na cele produkcji biopaliw, a łączna ilość przetworzonych nasion w zakładach tłuszczowych sięgnęła około 3,7 mln ton, co pozwoliło na uzyskanie ponad 1,5 mln ton oleju surowego [196].

#### 6.2.4. Olej mineralny

Mineralnym olejem porównawczym wykorzystanym w badaniach był Marinol RG 1240 [197], produkowany przez firmę LOTOS, który oprócz funkcji referencyjnej stanowił również składnik mieszanin z olejami roślinnymi przygotowanych w dalszym etapie rozprawy. Jest to olej silnikowy stosowany w okrętowych silnikach tłokowych zasilanych lekkimi paliwami. Produkt ten należy do kategorii TPEO (ang. *Trunk Piston Engine Oil* - TPEO). Marinol RG 1240 powstaje na bazie olejów mineralnych otrzymywanych w procesach rafinacji, odparafinowania oraz hydrowyafinacji destylatów ropopochodnych. Zawiera zestaw dodatków uszlachetniających, które pełnią funkcje m.in. myjąco-dyspergujące, antyoksydacyjne, antykorozyjne oraz przeciwwuzyciowe, zapewniających stabilność właściwości eksploatacyjnych. Wybrane właściwości oleju przedstawiono w tabeli 17

Tabela 17. Podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz potencjalne zastosowanie oleju Marinol RG 1240

Parametr	Jednostka	Wartość	Źródło danych
Lepkość kinematyczna w 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	146,3	Badania własne ASTM D7279-20
Lepkość kinematyczna w 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	13,75	Badania własne ASTM D7279-20
Wskaźnik lepkości	-	88	Badania własne DIN 2909
Temperatura płynięcia	°C	-24	[197]
Temperatura zapłonu	°C	232,1	Badania własne ASTM D6450
Liczba zasadowa	mg KOH/g	12,81	Badania własne PN-ISO 3771
Badanie działania korodującego na miedzi	ocena	1a	Badania własne PN-ISO 3771
Potencjalne zastosowanie oleju	Smarowanie okrętowych silników tłokowych zasilanych paliwem lekkim		[197]

Marinol RG 1240 spełnia wymagania klasy jakości API CD oraz klasy lepkości SAE 40 zgodnie z normą SAE J300 (ang. *Society of Automotive Engineers* - SAE), co potwierdza jego przydatność do stosowania w czterosurowych silnikach wysokoprężnych, w tym w silniku MAN L32/40.

### 6.3. KRYTERIA OCENY MATERIAŁÓW BADAWCZYCH

W celu określenia ram odniesienia dla oceny właściwości fizykochemicznych olejów roślinnych oraz mieszanin mineralno-roślinnych zestawiono wymagania dotyczące oleju smarnego wynikające z dokumentacji technicznej silnika MAN L32/40 [189]. Dodatkowo, w przypadkach braku jednoznacznych wymagań producenta, odniesiono się do typowych zakresów parametrów charakterystycznych dla olejów typu TPEO stosowanych w czterosurowych silnikach średnioobrotowych (tab.18).

Tabela 18. Wymagania dla oleju smarnego dla silnika MAN L32/40 oraz dla olejów TPEO [189,190,198]

Parametr	Wymagania producenta silnika MAN L32/40 [189]	Wymagania dla olejów TPEO [190,198]
Klasa lepkości	SAE 40	SAE 30 - 40
Lepkość kinematyczna w 100 °C	12,5 do 16,3 mm <sup>2</sup> /s	Zgodnie z klasą SAE
Wskaźnik lepkości	brak wymagań producenta	zazwyczaj > 95
Temperatura zapłonu	>200 °C	> 200 °C
Temperatura płynięcia	brak wymagań producenta	-15 °C do -24 °C
Liczba zasadowa	12 – 15 mg KOH/g (dla paliw destylacyjnych) 20-50 mg KOH/g (dla paliw cięższych)	zależna od rodzaju paliwa oraz strategii eksploatacyjnej

Należy uwzględnić, że w trakcie eksploatacji oleju silnikowego, pod wpływem działania wysokiej temperatury, obciążeń mechanicznych, ciśnienia oraz zanieczyszczeń, jego właściwości fizykochemiczne ulegają stopniowej zmianie [154,159]. Zjawiska degradacyjne zachodzące w oleju smarnym uzasadniają konieczność jego okresowej wymiany. Dopuszczalny czas użytkowania oleju w układzie smarowania jest określany przez producentów silników na podstawie kryteriów eksploatacyjnych, takich jak liczba przepracowanych godzin, wyniki analiz laboratoryjnych oleju lub parametry monitorowane w trakcie pracy jednostki. W literaturze przedmiotu podawane są orientacyjne graniczne wartości zmian lepkości kinematycznej oleju w trakcie eksploatacji, obejmujące spadki rzędu 15 – 20 % oraz wzrosty sięgające 30 – 40 % [32,199,200]. W tabeli zestawiono ogólne zalecenia literaturowe dotyczące dopuszczalnych zmian wybranych parametrów fizykochemicznych oleju silnikowego oraz zalecenia kontrolne oleju określone w dokumentacji silnika MAN L32/40.

Tabela 19. Zalecenia dotyczące dopuszczalnych zmian wybranych parametrów olejów silnikowych [32,189]

Parametr	Zalecenia wg producenta silnika MAN L32/40	Zalecenia literaturowe (zmiana względem oleju świeżego)
Lepkość kinematyczna w 100 °C	-	-20 do 30 % lepkości oleju świeżego
Lepkość kinematyczna w 40 °C	110 – 220 mm <sup>2</sup> /s	-
Temperatura zapłonu (tygiel zamknięty)	nie mniej niż 185 °C	nie mniej niż 180 °C
Liczba zasadowa	spadek do 50 % wartości początkowej	spadek do 50 % wartości początkowej
Zawartość wody	0,2 %	0,2 – 0,5 %
Zawartość zanieczyszczeń stałych	do 1,5 %	2 – 4 %

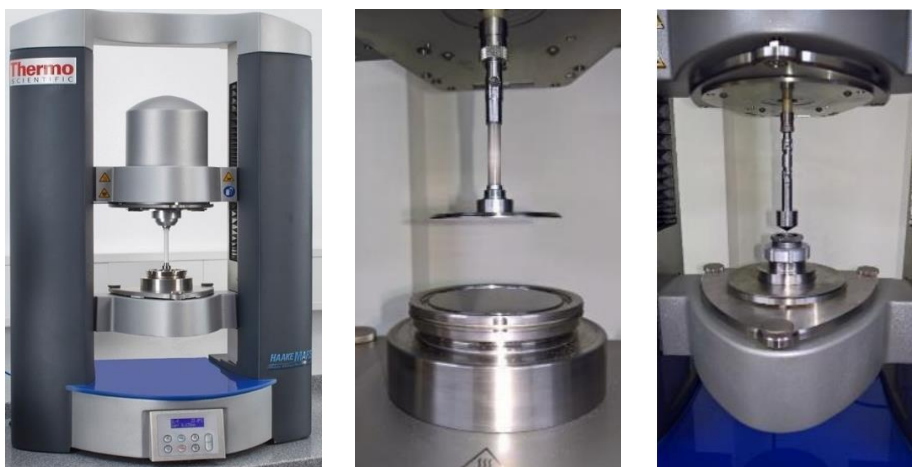
Jan Krupowies przeprowadził liczne badania nad starzeniem olejów silnikowych stosowanych do smarowania silników okrętowych [32–34]. Analizował zmiany takich parametrów jak lepkość kinematyczna, liczba zasadowa, temperatura zapłonu, zawartość wody oraz zawartość zanieczyszczeń. Wyniki badań odnosił do stanu technicznego silników oraz warunków eksploatacji. Prace te stanowią istotne odniesienie dla niniejszej rozprawy i zostały uwzględnione przy doborze analizowanych parametrów badawczych.

#### 6.4. APARATURA BADAWCZA

Badania eksperymentalne przeprowadzono z wykorzystaniem dedykowanych urządzeń pomiarowych. Dobór aparatury był uzależniony od rodzaju badanego parametru oraz celu pomiaru. W dalszej części rozdziału przedstawiono zastosowane przyrządy pomiarowe.

W badaniach reologicznych, mających na celu określenie zmian lepkości dynamicznej w funkcji temperatury, zastosowano rotacyjny reometr Haake Mars III. Urządzenie to przeznaczone jest do analizy właściwości reologicznych cieczy, zarówno newtonowskich, jak i nienewtonowskich. Reometr wyposażono w zestaw wymiennych akcesoriów, co umożliwia elastyczne dostosowanie geometrii pomiarowej oraz parametrów pracy do rodzaju badanej substancji. Wszystkie elementy układu pomiarowego i napędowego osadzone są na łożyskach aerostatycznych, co minimalizuje wpływ drgań mechanicznych oraz innych czynników zewnętrznych na dokładność pomiarów. Sterowanie urządzeniem odbywa się z poziomu komputera za pomocą dedykowanego oprogramowania RheoWin, które umożliwia kontrolę nad przebiegiem eksperymentu, rejestrację danych oraz ich analizę. Na rysunku 13 przedstawiono

ogólny widok reometru Haake Mars III wykorzystywanego w przeprowadzonych badaniach.



Rys. 13. Na rysunku od lewej znajdują się: widok ogólny reometru Haake Mars III, konfiguracja płytko-stożek, konfiguracja cylinder-cylinder. Opracowanie własne

W zależności od rodzaju prowadzonych badań na reometrze, możliwe jest zastosowanie dwóch głównych konfiguracji geometrycznych rotorów (rys. 13). Do pomiarów zależności lepkości dynamicznej od temperatury wykorzystano układ „płytko-stożek”. W tej konfiguracji zastosowano stożek o średnicy  $d = 60$  mm i kącie wierzchołkowym wynoszącym  $178^\circ$ . Urządzenie wyposażono w komorę z termostatem opartym na systemie Peltiera, który zapewnia stabilizację temperatury w zakresie od  $-10$  °C do  $120$  °C. Z kolei podczas badań reologicznych dotyczących zależności lepkości od szybkości ścinania zastosowano konfigurację „cylinder-cylinder” (rys.13). Wykorzystano rotor cylindryczny o średnicy  $d = 21,951$  mm oraz szerokości szczeliny  $s = 0,025$  mm. W tej konfiguracji reometr współpracuje z zewnętrznym ultratermostatem grzejąco-chłodzącym, zapewniającym zadane warunki temperaturowe.

Badania lepkości uzupełniono o oznaczenie lepkości kinematycznej w dwóch temperaturach:  $40$  °C oraz  $100$  °C, zgodnie z wymaganiami normy ASTM D7279-20. Znormalizowany pomiar polega na rejestracji czasu przepływu określonej objętości cieczy przez skalibrowany kapilarny wiskozymetr szklany, działający pod wpływem siły grawitacji. Uzyskany czas przepływu, po uwzględnieniu współczynnika kalibracyjnego przyrządu umożliwia obliczenie lepkości kinematycznej, wyrażonej w jednostkach  $\text{mm}^2/\text{s}$  (cSt).

Do pomiaru smerności wybranych olejów roślinnych oraz porównawczego oleju mineralnego wykorzystano aparat czterokulowy T-02U (rys. 14). Kulki testowe wykonano z hartowanej stali łożyskowej (100Cr6) o średnicy 0,5 cala (12,7 mm). W urządzeniu można kontrolować trzy główne parametry: obciążenie,

prędkość obrotową oraz temperaturę. W niniejszej pracy badania przeprowadzono w warunkach stopniowego zwiększania obciążenia.



Rys. 14. Ogólny widok aparatu czterokulowego T-02U. Opracowanie własne

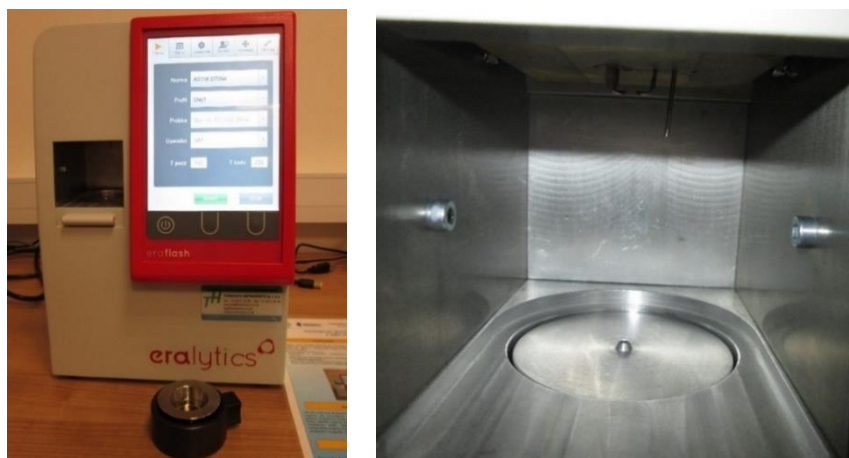
W celu analizy zawartości ilości pierwiastków śladowych badanych próbek olejów wykorzystano spektrometr emisji optycznej Spectroil Q100. Urządzenie umożliwia wykrywanie śladowych ilości pierwiastków pochodzących z dodatków do olejów, procesów zużycia oraz zanieczyszczeń zewnętrznych. Wyposażony w optyczny system CCD (ang. *Charge-Coupled Device* - CCD) oparty na konstrukcji Paschena-Rungego. Spectroil Q100 wykorzystuje technikę rotacyjnej elektrody dyskowej (ang. *Rotating Disc Electrode* - RDE), która umożliwia analizę pierwiastków w różnych typach olejów.



Rys. 15. Na rysunku od lewej znajdują się: ogólny widok spektrometru Spectroil Q100 oraz wewnątrz urządzenia z rotacyjną elektrodą dyskową. Opracowanie własne

Spectroil Q100 może identyfikować obecność 22 pierwiastków, takich jak: aluminium, bar, bor, chrom, cyna, cynk, fosfor, kadm, krzem, magnez, mangan, miedź, molibden, nikiel, ołów, potas, sól, srebro, tytan, wanad, wapń, żelazo. Na rysunku 15 przedstawiono ogólny widok urządzenia Spectroil Q100 oraz wewnątrz z RDE.

Pomiary temperatury zapłonu, czyli oznaczenia najniższej temperatury, przy której stężenie par jest wystarczające do zapłonu oleju, badanych próbek wykonano na aparacie EraFlash. Urządzenie wykorzystuje metodę pomiaru w tyglu zamkniętym i umożliwia pracę w zakresie temperatur od  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aparat dokonuje pomiaru zgodnie z normami ASTM D6450 i D7094. Próbkę oleju jest ogrzewana w zamkniętej komorze pomiarowej od góry. Do zapłonu zastosowano łuk elektryczny. Temperatura zapłonu jest mierzona jako punkt, w którym ciśnienie gazów w komorze pomiarowej gwałtownie wzrasta. Do pomiarów wykorzystuje się 1 ml oleju. Ogólny widok urządzenia oraz jego wewnątrz pokazano na rysunku 16.



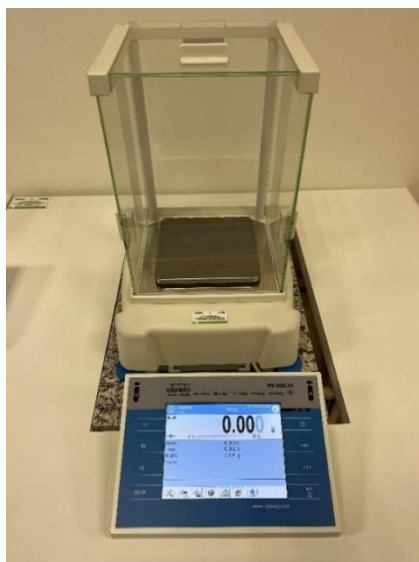
Rys. 16. Na rysunku od lewej znajdują się: ogólny widok aparatu EraFlash oraz wewnątrz aparatu z łukiem elektrycznym. Opracowanie własne

Oznaczenie liczby zasadowej przeprowadzono metodą potencjometrycznego miareczkowania roztworem kwasu chlorowodorowego, zgodnie z normą PN-ISO 3771. Liczba zasadowa wyrażana jest w miligramach wodorotlenku potasu (mg KOH), odpowiadających ilości zasadowych składników znajdujących się w 1 gramie badanego oleju. W praktyce BN stanowi miarę zdolności środka smarowego do neutralizacji kwaśnych produktów utleniania oraz zanieczyszczeń powstających w procesie spalania paliwa. Pomiary wykonano przy użyciu titratora potencjometrycznego (rys.17).



Rys. 17. Tytrator potencjometryczny do pomiaru liczby zasadowej. Opracowanie własne

W toku prac badawczych do pomiarów masy wykorzystywano wagę PS 1000.3Y firmy RADWAG o zakresie pomiarowym do 1000 g oraz dokładności odczytu 0,001 g. Urządzenie było wzorcowane zgodnie z zaleceniami producenta. Waga jest wyposażona w system kompensacji temperatury, ekran dotykowy oraz funkcję automatycznej kalibracji, co zapewnia stabilność i powtarzalność uzyskiwanych wyników. Na rysunku 18 przedstawiono ogólny widok wagi zastosowanej w badaniach.



Rys. 18. Ogólny widok wagi PS 1000.3Y firmy RADWAG. Opracowanie własne

Podczas prowadzenia eksperymentów nad starzeniem termicznym olejów wykorzystano komorę badań cieplnych KBC G-65/250 firmy Premed (rys.19). To

urządzenie przeznaczone do suszenia, wygrzewania oraz prowadzenia badań wymagających podwyższonej i stabilnej temperatury, a może pracować w zakresie od 5 °C powyżej temperatury otoczenia do 250 °C.



Rys. 19. Komora badań cieplnych KBC G-65/250 firmy Premed. Opracowanie własne

## 6.5. WPLYW TEMPERATURY ORAZ SZYBKOŚCI ŚCINANIA NA LEPKOŚĆ DYNAMICZNĄ OLEJÓW

Lepkość stanowi podstawowy parametr determinujący zdolność oleju do wytworzenia nośnego filmu smarnego w węzłach tarcia [21]. Właściwy dobór lepkości ma istotne znaczenie dla prawidłowej pracy układu smarowania silników, w tym silnika typu MAN L32/40, w którym dominującym mechanizmem smarowania w łożyskach głównych i korbowodowych jest smarowanie hydrodynamiczne.

Wartość lepkości wpływa bezpośrednio na grubość filmu olejowego oddzielającego powierzchnie współpracujące, takie jak czopy wału korbowego i panewki łożyskowe, pierścienie tłokowe oraz tuleja cylindrowa czy elementy układu rozrządu. Od lepkości środka smarnego zależy skuteczność oddzielenia powierzchni współpracujących, co determinuje rodzaj tarcia zarówno podczas pracy w podwyższonych temperaturach, jak i w fazie rozruchu [163].

Lepkość jest bezpośrednio zależna od takich czynników jak temperatura, ciśnienie oraz szybkości ścinania, a także od zdolności środka smarnego do tworzenia stabilnego filmu smarnego na powierzchniach trących. W węzłach łożyskowych okrętowego silnika średnioobrotowego występują wysokie szybkości ścinania wynikające z prędkości obrotowej wału korbowego oraz niewielkich luzów montażowych, co uzasadnia analizę lepkości dynamicznej w szerokim zakresie szybkości ścinania.

Rozróżnia się lepkość dynamiczną oraz kinematyczną [167]. Lepkość dynamiczna ( $\eta$ ) stanowi stosunek naprężenia ścinającego do szybkości ścinania, natomiast lepkość kinematyczna ( $\nu$ ) jest ilorazem lepkości dynamicznej i gęstości

cieczy [201]. Pomiary lepkości są istotne w ocenie nośności, analizie wpływu zmian temperatury oraz wykrywaniu zanieczyszczeń w zużytych olejach smarnych podczas eksploatacji. Znajomość lepkości dynamicznej jest ważna w obliczeniach konstrukcyjnych dotyczących łożysk ślizgowych oraz przy projektowaniu maszyn wymagających smarowania [105].

### 6.5.1. Badanie zależności lepkości od temperatury

Lepkość cieczy zazwyczaj wykazuje znaczną zmienność wraz ze zmianą temperatury [202]. Wzrost temperatury prowadzi do osłabienia sił przyciągania między cząsteczkami, ponieważ zwiększa się ich energia kinetyczna, co skutkuje spadkiem tarcia wewnętrznego. Zależność ta ma istotne znaczenie eksploatacyjne, ponieważ w rzeczywistych warunkach pracy silnika olej podlega jednocześnie zmiennym obciążeniom mechanicznym oraz znacznym wahaniom temperatury.

Zależność lepkości dynamicznej od temperatury opisuje równanie Arrheniusa (12) [44,201,203,204], które opiera się na podstawowych założeniach termodynamicznych [105].

$$\eta = A_0 \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (12)$$

gdzie:

$\eta$  – lepkość dynamiczna [Pa\*s],

$A_0$  – stała charakterystyczna dla danej cieczy,

$E_A$  – energia aktywacji [J/mol],

$R$  – stała gazowa [J/(mol\*K)],

$T$  – temperatura [K].

Równanie można przekształcić do postaci liniowej (13):

$$\ln \eta = \ln A_0 + \frac{(E_A/R)}{T} \quad (13)$$

W ujęciu reologicznym energia aktywacji stanowi parametr opisujący wrażliwość lepkości cieczy na zmiany temperatury, w literaturze jest ona łączona z różnymi parametrami środków smarnych [205–208]. Im wyższa energia aktywacji, tym większa wrażliwość lepkości na temperaturę. Zatem określenie energii aktywacji lepkości może stanowić użyteczne narzędzie w pośredniej analizie procesów starzenia i utleniania środków smarnych, ujawniających się poprzez zmiany ich właściwości reologicznych [203].

Dla wielu cieczy obserwuje się liniową zależność pomiędzy logarytmem lepkości a odwrotnością temperatury. Z tego względu w niniejszej rozprawie zmianę lepkości dynamicznej badanych olejów w funkcji temperatury opisano z wykorzystaniem równania Arrheniusa. Na podstawie uzyskanych charakterystyk wyznaczono stałą charakterystyczną  $A_0$  oraz energię aktywacji  $E_A$  [209].

W badaniach przyjęto zakres temperatur od  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obejmujący warunki rozruchowe oraz zbliżony do lokalnych temperatur oleju w obszarze łożysk ślizgowych silnika typu MAN L32/40.

Niezależnie od opisu lepkości za pomocą modeli reologicznych, właściwości termiczne oleju są w praktyce inżynierskiej często charakteryzowane również za pomocą wskaźnika lepkości (ang. *Viscosity Index* -VI), który stanowi empiryczną miarę zmienności lepkości kinematycznej w funkcji temperatury. W odróżnieniu od parametrów wyznaczanych na podstawie modeli reologicznych, wskaźnik lepkości VI ma charakter empiryczny i pełni funkcję praktycznego kryterium porównawczego stabilności temperaturowej olejów. Wysoka wartość VI sprzyja utrzymaniu stabilnego filmu olejowego w zmiennych warunkach cieplnych pracy silnika. Wskaźnik lepkości wyznaczany jest na podstawie pomiarów lepkości kinematycznej w temperaturach  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , zgodnie z procedurą opisaną w normie ASTM D2270 [210]. Pomimo empirycznego charakteru, wskaźnik VI znajduje szerokie zastosowanie w inżynierii tribologicznej jako uzupełnienie modeli fizykochemicznych, takich jak równanie Arrheniusa.

Wymagania producenta silnika MAN L32/40 dotyczące klasy lepkości SAE 40 ( $12,5\text{--}16,3\text{ mm}^2/\text{s}$  w  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) odnoszą się do lepkości kinematycznej w temperaturze odniesienia i stanowią kryterium zapewnienia odpowiedniej lepkości w warunkach roboczych. Utrzymanie właściwego poziomu lepkości w temperaturze eksploatacyjnej jest warunkiem zachowania reżimu smarowania hydrodynamicznego w łożyskach ślizgowych silnika średnioobrotowego.

### 6.5.2. Badanie zależności lepkości od szybkości ścinania

W łożyskach ślizgowych czterosuwowego, średnioobrotowego silnika okrętowego typu MAN L32/40 olej poddawany jest intensywnemu ścinaniu wynikającemu z prędkości obrotowej wału korbowego oraz niewielkiej grubości filmu hydrodynamicznego. W takich warunkach lepkość oleju może ulegać obniżeniu. W określonych warunkach eksploatacyjnych spadek lepkości oleju silnikowego może sięgać nawet 50 %, co może wpływać negatywnie na zdolność do utrzymania filmu smarnego. Zjawisko to może wynikać zarówno z trwałych zmian strukturalnych składników oleju (np. mechanicznej degradacji dodatków modyfikujących lepkość), jak i z odwracalnych efektów reologicznych obserwowanych w warunkach intensywnego ścinania. Z punktu widzenia eksploatacji są to zmiany niepożądane, dlatego oleje o zachowaniu możliwie zbliżonym do newtonowskiego, w których lepkość wykazuje niewielką zależność od szybkości ścinania, uznawane są za korzystniejsze [211,212].

Jednym z najczęściej stosowanych empirycznych modeli matematycznych do opisu krzywej płynięcia cieczy nienewtonowskich jest model potęgowy, znany również jako model Ostwalda–de Waele’a, nazwany na cześć badaczy, którzy go opracowali [192,213]. Model ten opisuje zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania zgodnie z zależnością (14):

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \quad (14)$$

a odpowiadająca mu lepkość dynamiczna wyraża się równaniem (15):

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (15)$$

gdzie:

- $\tau$  – naprężenie styczne [Pa],
- $m$  – współczynnik konsystencji [Pa·s<sup>n</sup>],
- $\dot{\gamma}$  – szybkość ścinania [1/s],
- $n$  – wskaźnik płynięcia,
- $\eta$  – lepkość dynamiczna [Pa·s].

Matematyczna postać modelu Ostwalda–de Waele’a wynika z faktu, że w określonym zakresie szybkości ścinania dane eksperymentalne, przedstawione w układzie współrzędnych o podwójnej skali logarytmicznej, mogą być aproksymowane linią prostą [214]. Zależność tę można zapisać w postaci logarytmicznej (16):

$$\log(\tau) = \log(m) + n \log(\dot{\gamma}) \quad (16)$$

Współczynnik konsystencji  $m$  w modelu Ostwalda–de Waele’a stanowi miarę oporu płynu wobec ścinania przy jednostkowej szybkości ścinania i jest związany z jego składem oraz strukturą wewnętrzną [214]. Parametr ten odpowiada wyrazowi wolnemu w logarytmicznej postaci równania modelu i jest wyznaczany na podstawie dopasowania równania (16) do danych eksperymentalnych.

Drugi parametr modelu, wskaźnik płynięcia  $n$ , umożliwia klasyfikację charakteru reologicznego cieczy. Wartość  $n = 1$  odpowiada zachowaniu newtonowskiemu, natomiast wartości różne od jedności wskazują na płyny nienewtonowskie. Dla  $n < 1$  obserwuje się rozrzedzenie przy ścinaniu, charakterystyczne dla płynów pseudoplastycznych, natomiast  $n > 1$  odpowiada płynom dylatacyjnym, których lepkość wzrasta wraz ze wzrostem szybkości ścinania [127,213,214]. Wartość wskaźnika  $n$  jest wyznaczana na podstawie nachylenia krzywej płynięcia w układzie współrzędnych o podwójnej skali logarytmicznej, zgodnie z równaniem (16).

Analiza zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania ma istotne znaczenie w kontekście oceny stabilności właściwości reologicznych oleju w warunkach zmiennego obciążenia. Parametr ten pozwala ocenić zdolność oleju do zachowania ciągłości filmu smarnego w węzłach tarcia pracujących przy dużych prędkościach względnych i wysokich obciążeniach, co bezpośrednio przekłada się na skuteczność separacji powierzchni trących oraz trwałość elementów mechanicznych [212,215]. W szczególności w łożyskach głównych i korbowodowych zmniejszenie lepkości dynamicznej może prowadzić do redukcji nośności filmu olejowego i zwiększenia udziału tarcia mieszanego. Dlatego badanie zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania stanowi istotny element oceny reologicznej środków smarnych, umożliwiając symulację warunków pracy silnika pod dużym obciążeniem [213].

W eksploatacji silników ważne jest stosowanie środków smarnych o możliwie najmniejszej zmienności lepkości w warunkach charakterystycznych dla pracy układu. Z tego względu zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania badanych olejów wyznaczono w temperaturze 60 °C, zbliżonej do nominalnej temperatury pracy oleju w układzie smarowania MAN L32/40. Pomiary przeprowadzono w szerokim zakresie szybkości ścinania, od 500 do 210 000 s<sup>-1</sup>. Szybkości odpowiadają warunkom występującym w szczelinie smarnej łożysk ślizgowych silnika średnioobrotowego, gdzie gradient prędkości wynika ze stosunku prędkości obwodowej czopa wału do grubości filmu olejowego [211].

## 6.6. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI SMARNOŚCIOWYCH OLEJÓW

Właściwości smarnościowe oleju stanowią istotne uzupełnienie analizy jego właściwości fizykochemicznych oraz reologicznych, ponieważ bezpośrednio odnoszą się do zdolności środka smarnego do ograniczania tarcia i zużycia w warunkach kontaktu granicznego. W czterosuwowym, średnioobrotowym silniku okrętowym typu MAN L32/40 reżim tarcia granicznego może występować w fazie rozruchu, w warunkach chwilowego spadku lepkości lub lokalnego zmniejszenia grubości filmu hydrodynamicznego, a także w strefie współpracy pierścieni tłokowych z tuleją cylindrową.

W przeciwieństwie do lepkości, która opisuje zachowanie oleju w objętości, smarność odzwierciedla efektywność oddziaływań zachodzących w strefie bezpośredniego kontaktu powierzchni współpracujących i jest szczególnie istotna w warunkach wysokich obciążeń oraz niewystarczającej grubości filmu smarnego [40,107,216].

Badania właściwości smarnościowych przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu czterokulowego, w którym zatarcie pary ciemnej następuje po przekroczeniu granicznego momentu tarcia  $M_t$  wynoszącego 10 Nm. Wartość ta stanowi kryterium zakończenia testu i odnosi się do utraty zdolności oleju do skutecznego oddzielenia powierzchni trących [217,218]. Podczas testów rejestrowano moment tarcia  $M_t$ , obciążenie pary ciemnej  $P$  oraz temperaturę  $T$ .

Zasada pomiaru opiera się na stopniowym zwiększaniu obciążenia pary ciemnej oraz obserwacji zmian momentu tarcia aż do wystąpienia zjawiska zatarcia. Po zakończeniu testu wyznaczano średnią średnicę śladu zużycia mierzoną na nieruchomych kulach, co umożliwiło określenie parametrów charakteryzujących odporność warstwy smarnej na zacieranie. Modelowy przebieg zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia przedstawiono na rysunku 20.

Kluczowym parametrem wyznaczanym w trakcie badań jest graniczny nacisk zatarcia  $p_{oz}$ , który odzwierciedla zachowanie oleju w warunkach zacierania i odpowiada nominalnemu naciskowi działającemu na powierzchnię śladu zużycia w momencie zatarcia lub na końcu testu [216]. Graniczny nacisk zatarcia obliczano zgodnie z zależnością (17):

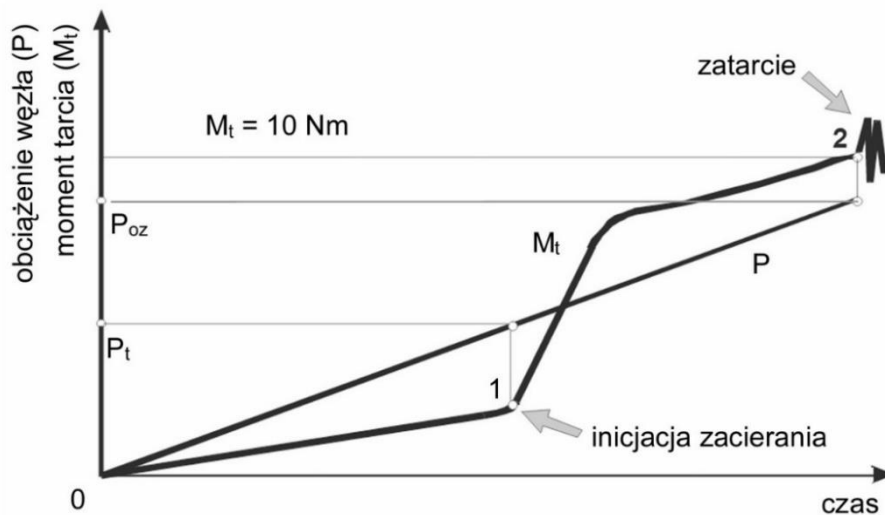
$$p_{oz} = 0,52 \frac{P_{oz}}{d_k^2} \quad (17)$$

gdzie:

$p_{oz}$  - graniczny nacisk zatarcia [ $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ],

$P_{oz}$  - graniczne obciążenie zatarcia [N],

$d_k$  - średnia średnica śladu zatarcia mierzona na nieruchomych kulkach [mm].



Rys. 20. Modelowa krzywa momentu tarcia  $M_t$  uzyskana przy ciągle rosnącym obciążeniu  $P$ ; Uproszczona krzywa; 1 – początek zatarcia, 1-2 – rozwój zatarcia, 2 – zatarcie (przekroczenie momentu tarcia 10 Nm) [217,218]

Na podstawie zarejestrowanych przebiegów momentu tarcia dla wszystkich próbek wyznaczono również średnie wartości obciążenia początku zatarcia  $P_t$  oraz granicznego obciążenia zatarcia  $P_{oz}$ . Parametry te stanowią miarę trwałości warstwy smarej tworzonej przez olej w warunkach narastającego obciążenia i umożliwiają porównawczą ocenę zdolności badanych olejów do pracy w reżimie tarcia granicznego.

## 6.7. TERMICZNE STARZENIE OLEJÓW

W literaturze przedmiotu dostępnych jest wiele publikacji dotyczących oceny olejów roślinnych jako potencjalnej alternatywy dla konwencjonalnych olejów smarnych pochodzenia ropopochodnego. Większość z nich koncentruje się na badaniach olejów w stanie świeżym, tj. przed ich zastosowaniem w warunkach rzeczywistej pracy silnika lub w warunkach do nich zbliżonych [15,24,27,105,109,127,210,219,220]. Takie podejście umożliwia jedynie wstępną ocenę wyjściowych właściwości olejów, nie pozwalając na pełną analizę ich zachowania w warunkach długotrwałej pracy [121].

Z tego względu ocena olejów roślinnych przeznaczonych do zastosowania w okrętowych silnikach średnioobrotowych powinna obejmować analizę ich zachowania w warunkach symulujących długotrwałą pracę jednostki napędowej [18]. W badaniach laboratoryjnych powszechnie stosuje się sztuczne starzenie oleju, polegające na oddziaływaniu na próbkę przyspieszonymi warunkami degradacyjnymi, takimi jak podwyższona temperatura, obecność tlenu czy katalizatory metaliczne [221]. Zgodnie z przyjętą w niniejszej pracy definicją, długotrwałe oddziaływanie oznacza ciągłą ekspozycję oleju na podwyższoną temperaturę przez okres co najmniej 168 h (7 dób), który w badaniach laboratoryjnych uznawany jest za wystarczający do ujawnienia istotnych zmian właściwości fizykochemicznych [121,219,221,222]. W silnikach okrętowych eksploatowanych w trybie ciągłym olej pozostaje w obiegu przez wiele godzin bez przerw typowych dla zastosowań lądowych, co sprzyja kumulacji efektów starzeniowych.

Obecnie stosowane znormalizowane metody sztucznego starzenia olejów smarnych są wykorzystywane do oceny różnych parametrów wydajności oleju. Większość norm bada stabilność termiczno-oksydacyjną olejów poprzez wystawianie ich na działanie podwyższonych temperatur i tlenu z powietrza, na przykład polska norma PN-C-04176, niemiecka DIN 51554 lub międzynarodowe ASTM D943 oraz ASTM D2893. Normy ASTM D6335 i ASTM D7097 wykorzystują symulacyjne testy termo-utleniania do oceny tendencji olejów silnikowych do tworzenia osadów, takich jak w turbosprężarkach (ASTM D6335) lub w strefie pierścieni tłokowych (ASTM D7097). Istnieją również normy wykorzystujące katalizatory metaliczne oraz wysokie ciśnienie w celu przyspieszenia starzenia lub degradacji oleju, takie jak ASTM D2272, ASTM D7098, ASTM D4742 czy DIN 51352.

W czterosuwowym silniku średnioobrotowym typu MAN L32/40 olej smarny pracuje w warunkach stałego obciążenia cieplnego wynikającego z odbioru ciepła z elementów konstrukcyjnych oraz tarcia w łożyskach ślizgowych. Temperatura oleju na wlocie do silnika wynosi ok. 65–70 °C, natomiast w obszarze łożysk głównych, korbowodowych oraz w skrzyni korbowej może lokalnie przekraczać 110–120 °C. Długotrwałe oddziaływanie podwyższonej temperatury prowadzi do ilościowych i jakościowych zmian właściwości oleju, określanych jako starzenie termiczne (cieplne) [121,154,162,223]. W niniejszej pracy zastosowano kontrolowany proces starzenia polegający na utrzymywaniu próbek w temperaturze 100 °C przez 168 h i 336 h przy zapewnionym dostępie powietrza. Przyjęta temperatura stanowi wartość pośrednią pomiędzy nominalną temperaturą zasilania a możliwymi maksymalnymi temperaturami lokalnymi w węzłach tarcia silnika typu MAN L32/40, umożliwiając przyspieszenie procesów degradacyjnych przy zachowaniu warunków reprezentatywnych dla rzeczywistej eksploatacji jednostki [4,189].

W niniejszej rozprawie wpływ długotrwałego oddziaływania wysokiej temperatury na degradację olejów oceniono na podstawie wybranych właściwości

fizykochemicznych. Próbkę zważono przed i po badaniu, a także przeprowadzono ich ocenę wizualną. Określono lepkość kinematyczną w temperaturach 40 °C oraz 100 °C, stosując normę ASTM D7279-20. Wskaźnik lepkości (VI) oznaczono zgodnie z normą DIN 2909, a także zmierzono temperaturę zapłonu według normy ASTM D6450. Zbadano również zmiany lepkości dynamicznej w aspekcie zmian szybkości ścinania. W tym celu przeprowadzono pomiary reologiczne, analizując zależność lepkości dynamicznej od naprężeń ścinających w zakresie szybkości ścinania (500 – 210 000 s<sup>-1</sup>). Parametry te wybrano ze względu na ich bezpośredni wpływ na nośność filmu olejowego oraz spełnienie wymagań lepkościowych silnika MAN L32/40. Celem badań było określenie, czy oleje roślinne po procesie starzenia termicznego zachowują właściwości charakterystyczne dla płynów newtonowskich, czy też wykazują cechy płynów nienewtonowskich, w których lepkość zależy od przyłożonego obciążenia. Ma to bezpośrednie znaczenie dla zdolności oleju do utrzymania stabilnego filmu smarowego w warunkach zmiennych obciążeń charakterystycznych dla eksploatacji okrętowych silników czterosuwowych.

Uzupełniająco przeprowadzono analizę zawartości pierwiastków śladowych w olejach w celu oceny wpływu starzenia termicznego na obecność metali [224,225]. W diagnostyce olejowej wyróżnia się trzy podstawowe grupy takich pierwiastków (tab.20): pierwiastki zużycia (np. Al, Cu, Fe), zanieczyszczenia (np. K, Na, Si) oraz dodatki (np. Ca, P, Zn) [159,160]. Należy podkreślić, że podział ten ma charakter umowny i zależy od warunków eksploatacji. Zawartość pierwiastków zużycia odzwierciedla stan ruchomych, trących się elementów silnika, natomiast obecność zanieczyszczeń może wskazywać na nieszczelności, na przykład w układzie chłodzenia lub dolotowym. Z kolei dodatki stosowane są głównie w celu poprawy właściwości użytkowych oleju [225].

Tabela 20. Podział 22 pierwiastków śladowych w oleju silnikowym na trzy grupy [160].

Pierwiastki śladowe w oleju silnikowym	Pierwiastki zużycia	Nikiel
		Aluminium
		Cyna
		Żelazo
		Mangan
		Molibden
		Miedź
		Chrom
		Srebro
		Tytan
		Wanad
	Zanieczyszczenia	Potas

		Sód
		Krzem
		Kadm
		Ołów
	Dodatki uszlachetniające	Cynk
		Wapń
		Fosfor
		Bor
		Magnez
		Bar

W warunkach starzenia termicznego, w których olej nie ma kontaktu z elementami układu smarowania silnika, obserwowane zmiany zawartości pierwiastków śladowych nie mogą być wiązane z procesami zużycia tribologicznego ani z dopływem zanieczyszczeń zewnętrznych. Oddziaływanie podwyższonej temperatury może wpływać na obserwowaną zawartość pierwiastków poprzez mechanizmy wtórne, takie jak degradacja dodatków uszlachetniających (w przypadku olejów komercyjnych), zmiana form chemicznych pierwiastków (np. Ca, Mg, Zn, P), ich redystrybucja pomiędzy fazą olejową, produktami utleniania oraz ewentualnymi osadami [226]. Wzrost temperatury może również oddziaływać na rozpuszczalność związków metali w bazie olejowej, sprzyjając ich adsorpcji, częściowemu wytrącaniu lub udziałowi w procesach prowadzących do powstawania osadów i laków olejowych [227]. Zjawiska te określane są jako mechanizmy wtórne starzenia i mogą prowadzić do niewielkich, lecz mierzalnych zmian stężeń pierwiastków śladowych, niezwiązanych z dopływem nowych składników, lecz z przemianami zachodzącymi wewnątrz układu olej–dodatki–produkty utleniania [223,228,229].

W przypadku olejów roślinnych analiza pierwiastków śladowych jest dodatkowo uzasadniona ze względu na naturalną obecność składników mineralnych pochodzących z surowca roślinnego. Procesy utleniania oraz polimeryzacji kwasów tłuszczowych mogą wpływać na rozpuszczalność tych pierwiastków oraz ich udział w tworzeniu osadów [230–232].

## **6.8. BADANIE WPLYWU OLEJÓW NA WYBRANE METALE W PROCESIE TERMICZNEGO STARZENIA**

Zaproponowane badania starzenia termicznego, opisane w podrozdziale 6.7., rozszerzono o analizę oddziaływania olejów roślinnych z wybranymi materiałami konstrukcyjnymi występującymi w układzie smarowania silnika MAN L32/40.

W czterosurowych, średnioobrotowych silnikach okrętowych olej pozostaje w stałym kontakcie z elementami układu korbowo-tłokowego, łożyskami ślizgowymi, tulejami cylindrowymi oraz instalacją olejową. W warunkach

podwyższonej temperatury i obecności produktów utleniania może to prowadzić do zjawisk korozyjnych oraz migracji pierwiastków metalicznych do fazy olejowej. Zjawiska te mogą w warunkach eksploatacyjnych prowadzić do degradacji powierzchni współpracujących elementów oraz pogorszenia warunków smarowania, szczególnie w węzłach łożyskowych i w układzie korbowo-tłokowym [221].

Celem tego etapu badań było ilościowe określenie wpływu długotrwałego kontaktu oleju z metalami na kompatybilność materiałową układu olej–metal w warunkach podwyższonej temperatury, ze szczególnym uwzględnieniem migracji pierwiastków do fazy olejowej oraz zmian masy próbek.

Zastosowane podejście jest szczególnie istotne w przypadku olejów roślinnych, które wykazują higroskopijność oraz podatność na tworzenie produktów utleniania o charakterze polarnym [145]. W warunkach eksploatacyjnych może to zwiększać ich oddziaływanie z materiałami metalicznymi układu smarowania.

Badania przeprowadzono w temperaturze 100 °C przez 168h, analogicznie do warunków starzenia opisanych w podrozdziale 6.7, co odpowiada możliwym lokalnym przegrzaniom występującym w silniku MAN L32/40. Materiały były całkowicie zanurzone w oleju.

Badania zrealizowano dwuetapowo. Etap pierwszy miał na celu ocenę ogólnej kompatybilności badanych olejów z wielomateriałowym układem konstrukcyjnym odpowiadającym rzeczywistemu zestawowi materiałów stosowanych w silniku MAN L32/40 oraz identyfikację kierunku migracji pierwiastków do fazy olejowej. W drugim etapie, zastosowano indywidualną ekspozycję trzech wybranych materiałów:

- żeliwa jako jednego z podstawowych materiałów konstrukcyjnych silników okrętowych,
- miedzi, powszechnie wykorzystywanej w badaniach oddziaływania olej–metal i traktowanej jako materiał referencyjny,
- stali ocynkowanej, dla której w pierwszym etapie zaobserwowano największe zmiany.

Zestawienie wszystkich materiałów wykorzystanych w eksperymencie wraz z ich odpowiednikami konstrukcyjnymi w silniku MAN L32/40 przedstawiono w tabeli 21.

Tab. 21. Materiały wykorzystywane w budowie elementów układu smarowania MAN L32/40

Materiał	Zastosowanie w silniku MAN L32/40
Żeliwo	Kadłub silnika z magistralą i kanałami olejowymi, łoża główne, korpus pompy oleju
Stal niskowęglowa	Rurociągi olejowe, śruby i elementy mocujące, koła napędowe pompy
Brąz	Tuleje ślizgowe pompy oleju, elementy prowadzące

Miedź	Warstwa nośna panewek głównych i korbowodowych (stopy CuPb / CuSn); standardowy materiał wykorzystywany do oceny korozyjności olejów
Ołów	Warstwa ślizgowa panewek łożyskowych (cienka warstwa robocza)
Chrom	Powierzchnie czopów wału korbowego współpracujące z filmem olejowym
Aluminium	Obudowy filtrów oleju, pokrywy serwisowe, elementy pomocnicze
Stal nierdzewna	Wybrane elementy zewnętrznej instalacji olejowej i króćce odporne na korozję
Nikiel	Składnik stopów stali wału korbowego i elementów wysokoobciążonych
Mosiądz	Króćce pomiarowe, drobne złącza instalacyjne
Stal ocynkowana	Wsporniki i obejmy zewnętrznych przewodów olejowych
Cynk	Warstwy zabezpieczające elementy zewnętrzne przed korozją

## 6.9. METODY ANALIZY DANYCH

W niniejszym rozdziale przedstawiono metody analizy danych zastosowane do interpretacji wyników badań olejów roślinnych, porównawczego oleju mineralnego oraz mieszanin. Wykorzystano procedury statystyczne i matematyczne obejmujące identyfikację wartości odstających (test Q-Dixona), ocenę jakości dopasowania modeli opisujących zależności reologiczne oraz właściwości mieszanin mineralno-roślinnych (wskaźniki MAPE i  $R^2$ ), a także analizę zależności między parametrami z użyciem współczynnika korelacji Pearsona. Dla danych dotyczących zawartości pierwiastków śladowych zastosowano analizę wariancji ANOVA lub – w przypadku niespełnienia założeń statystycznych – test Kruskala-Wallisa, poprzedzone oceną normalności (test Shapiro–Wilka) i jednorodności wariancji (test Levene’a). W niektórych analizach uwzględniono również współczynnik względnej zmiany, umożliwiający ocenę dynamiki zmian parametrów w czasie. Ponadto do oceny mieszanin olejowych wykorzystano metodę funkcji użyteczności, pozwalającą na jednoczesne uwzględnienie wielu kryteriów.

### 6.9.1. Identyfikacja wartości odstających

Większość badań zaprezentowanych w rozprawie wykonano od trzech do pięciu powtórzeń. Otrzymane wyniki poddano standaryzacji za pomocą testu statystycznego Q-Dixona [233,234]. Metoda ta pozwala na identyfikację wartości odstających w zbiorze danych poprzez porównanie wyznaczonych współczynników z wartościami krytycznymi zawartymi w tabelach statystycznych.

Procedura testu obejmuje obliczenie dwóch parametrów:  $Q_{\min}$  oraz  $Q_{\max}$ , które są wyznaczane dla uszeregowanych wartości w ciągu niemalejącym. Oznacza to, że wszystkie wyniki należy uporządkować w taki sposób, aby każda kolejna wartość była równa lub większa od poprzedniej.

Test przeprowadza się dla najbardziej skrajnych wartości, które budzą wątpliwości co do ich poprawności. Wynik pomiaru uznaje się za prawidłowy, jeśli stosunek  $Q_{\min}/Q_{\max}$ , określony według zależności (18) i (19), nie przekracza wartości krytycznej  $Q_{kr}$ , odczytanej z tablic statystycznych (tab.22).

$$Q_{\min} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (18)$$

$$Q_{\max} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (19)$$

gdzie:

$Q_{\min}$  – statystyka testowa dla najmniejszej obserwacji,

$Q_{\max}$  – statystyka testowa dla największej obserwacji,

$x_1$  – najmniejsza wartość pomiaru,

$x_2$  – wartość pomiaru następująca po  $x_1$  według wielkości rosnących,

$x_n$  – największa wartość pomiaru,

$x_{n-1}$  – wartość pomiaru poprzedzająca  $x_n$  według wartości rosnących.

Wartości  $Q_{kr}$  dla poziomu ufności 95 % (taki poziom przyjęto w rozprawie) przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Wartości krytyczne współczynnika  $Q_{kr}$  dla testu Q-Dixona [234]

Liczba wyników	Przedział ufności $\alpha=0,05$
3	0,97
4	0,829
5	0,710
6	0,625
7	0,568
8	0,526
9	0,493
10	0,466

## 6.9.2. Weryfikacja zaproponowanych modeli

W niniejszym podrozdziale omówiono wskaźniki błędów zastosowane do oceny zaproponowanych modeli matematycznych. Aby zweryfikować dokładność modelu, należy zestawić wyniki uzyskane za jego pomocą z rzeczywistymi danymi. Proces oceny odgrywa kluczową rolę, a także powinien być przeprowadzony w sposób wszechstronny. Przydatność modelu można określić przy pomocy wielu mierników, w pracy zdecydowano się na dwa tj. średni procentowy błąd absolutny (ang. *Mean Absolute Percentage Error* -

MAPE) oraz współczynnik determinacji  $R^2$ . Średni procentowy błąd absolutny liczony jest zgodnie z zależnością (20):

$$MAPE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(\eta_d^{(i)} - \eta_p^{(i)})}{\eta_d^{(i)}} \quad (20)$$

gdzie:

MAPE – średni procentowy błąd absolutny,  
 $\eta_p$  – lepkość przewidywana,  
 $\eta_d$  – lepkość wyznaczona doświadczalnie,  
 $N$  – liczba przypadków.

MAPE daje informacje o średniej wielkości błędów prognoz wyrażonych w procentach rzeczywistych wartości zmiennej prognozowanej. Ogólnie, jeżeli odbiorca prognozy nie poda własnych kryteriów dopuszczalności prognoz, przyjmujemy, że jeżeli MAPE przyjmuje wartości [235]:

- MAPE  $\leq 3\%$ , to prognozy są wysoce dokładne,
- $3\% < \text{MAPE} \leq 5\%$ , to prognozy uznajemy za dobre,
- $5\% < \text{MAPE} \leq 10\%$ , to prognozy są mało dokładne, ale mogą być przyjęte (dopuszczalne),
- MAPE  $> 10\%$ , to prognozy są niedokładne, nie powinny być przyjęte (niedopuszczalne).

Współczynnik determinacji  $R^2$  służy do oceny stopnia dopasowania liniowego modelu regresji do danych obserwacyjnych (21). Jego wartość mieści się w przedziale od 0 do 1. Wyższa wartość  $R^2$  wskazuje na lepsze odwzorowanie danych przez model [235]. Zazwyczaj przyjmuje się, że jeżeli współczynnik  $R^2$  osiąga następujące wartości:

- $R^2 \geq 0,9$ , to prognozy są bardzo dobre,
- $R^2 \geq 0,8$ , to prognozy uznajemy za dobre,
- $R^2 \geq 0,6$ , to prognozy uznajemy za zadowalające,

$$R^2 = \frac{SS_M}{SS_T} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (21)$$

gdzie:

$R^2$  – współczynnik determinacji,  
 $SS_M$  – suma kwadratów regresji,  
 $SS_T$  – całkowita suma kwadratów,  
 $\hat{y}_i$  – wartość zmiennej przewidywanej przez model,  
 $y_i$  – rzeczywista wartość zmiennej,  
 $\bar{y}$  – średnia arytmetyczna wartość zmiennej zależnej,  
 $n$  – liczba obserwacji.

### 6.9.3. Weryfikacja liniowości modelu

Ilościowym potwierdzeniem istnienia liniowej zależności pomiędzy dwiema zmiennymi jest współczynnik korelacji liniowej [233]. W niniejszej rozprawie, do oceny liniowości zależności logarytmu naturalnego lepkości dynamicznej od

odwrotności temperatury, a także do identyfikacji potencjalnych korelacji między czasem starzenia a zmianami właściwości fizykochemicznych badanych olejów, zastosowano najczęściej wykorzystywany współczynnik korelacji Pearsona, oznaczany małą literą  $r$ , obliczany według następującej zależności (22):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (22)$$

gdzie:

- $r$  – współczynnik korelacji liniowej Pearsona,
- $x_i, y_i$  – wartości zmiennych  $x$  i  $y$  dla  $i$ -tej obserwacji,
- $n$  – liczba obserwacji,
- $\bar{x}, \bar{y}$  – średnie arytmetyczne wartości zmiennych  $x$  i  $y$ ,
- $i$  – indeks kolejności obserwacji.

Zależność między zmienną zależną  $y$  a zmienną niezależną  $x$  jest idealnie liniowa, gdy współczynnik korelacji Pearsona osiąga wartość 1 lub -1.

- $r = 1$  oznacza pełną dodatnią korelację, co wskazuje, że wartości zmiennej  $y$  rosną proporcjonalnie wraz ze wzrostem  $x$ , a wszystkie punkty danych leżą dokładnie na jednej linii o dodatnim nachyleniu.
- $r = -1$  oznacza pełną ujemną korelację, co oznacza, że wzrost wartości  $x$  powoduje proporcjonalny spadek wartości  $y$ , a punkty również układają się wzdłuż jednej prostej, ale o ujemnym nachyleniu.

Współczynniki korelacji w zakresie od -1 do 1 wskazują na różny stopień dopasowania do modelu liniowego, im bliżej tych wartości, tym silniejsza liniowa zależność. Natomiast  $r = 0$  oznacza, że między zmiennymi nie występuje zależność liniowa, choć mogą one być powiązane w sposób nieliniowy.

#### 6.9.4. Analiza wariancji ANOVA i test Kruskala-Wallisa

W celu oceny istotności statystycznych różnic pomiędzy zawartością pierwiastków śladowych w olejach poddanych starzeniu termicznemu zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) oraz nieparametryczny test Kruskala-Wallisa. Oba testy umożliwiają porównanie więcej niż dwóch grup i są powszechnie wykorzystywane w analizie danych eksperymentalnych.

Przed zastosowaniem analizy wariancji przeprowadzono test normalności rozkładu Shapiro-Wilka, rekomendowany w przypadku niewielkich liczebności prób ze względu na wysoką czułość na odchylenia od normalności oraz test jednorodności wariancji Levene'a, umożliwiający ocenę homogeniczności wariancji pomiędzy porównywanymi grupami. W przypadkach, w których dane spełniały założenia normalności rozkładu oraz jednorodności wariancji, zastosowano analizę wariancji ANOVA. Natomiast w sytuacjach, gdy warunki te nie były spełnione, wykorzystano nieparametryczny test Kruskala-Wallisa, oparty na analizie rang i niewymagający spełnienia założeń normalności rozkładu ani jednorodności wariancji [235].

Za statystycznie istotne uznawano różnice, dla których poziom istotności  $p$  był mniejszy niż 0,05. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem programu Statistica (StatSoft, wersja 2024). Ze względu na dużą liczbę analizowanych zmiennych (22 pierwiastki dla każdego badanego oleju), szczegółowe wyniki testów statystycznych zestawiono w tabelach zamieszczonych w załącznikach. W treści rozprawy przedstawiono wyłącznie wyniki odnoszące się do przypadków, w których stwierdzono istotne różnice statystyczne.

### 6.9.5. Współczynnik względnej zmiany

W rozprawie wykorzystywano procentowy współczynnik względnej zmiany, w celu opisu zmienności danych między obserwacjami. Oblicza się go według następującej zależności (23):

$$\text{współczynnik względnej zmiany} = \frac{x_t - x_{t-1}}{x_{t-1}} * 100 \% \quad (23)$$

gdzie:

$x_t$  – wartość zmiennej w chwili  $t$ ,

$x_{t-1}$  – wartość zmiennej w poprzedniej obserwacji,

$t$  – indeks czasu lub kolejnej obserwacji.

### 6.9.6. Metoda funkcji użyteczności

W końcowej części rozprawy do wyboru najkorzystniejszego składu mieszaniny olejów roślinnych oraz oleju mineralnego zastosowano numeryczną procedurę analizy wielokryterialnej opartą na metodzie funkcji użyteczności (ang. *Desirability Function*). Metoda ta stanowi narzędzie statystyczne powszechnie wykorzystywane w analizie problemów wielokryterialnych, w których jednocześnie rozpatrywanych jest kilka odpowiedzi opisujących jakość badanego rozwiązania.

Podstawą metody jest transformacja każdej odpowiedzi w funkcję użyteczności, której wartość zawiera się w przedziale  $[0, 1]$ , gdzie 0 oznacza całkowity brak pożądanego wyniku, natomiast wartość 1 – pełne spełnienie przyjętych kryteriów oceny. Następnie funkcje indywidualne są łączone w jedną funkcję globalną, wyznaczaną z wykorzystaniem średniej geometrycznej, która stanowi miarę ogólnej użyteczności rozpatrywanego rozwiązania. Procedura ta umożliwia identyfikację wariantów charakteryzujących się najbardziej korzystnym kompromisem pomiędzy analizowanymi odpowiedziami w odniesieniu do sterowalnych zmiennych niezależnych [236–238].

Metoda funkcji użyteczności została pierwotnie opracowana przez Harringtona [239], a następnie znacząco rozwinięta i udoskonalona przez Derringera i Suicha [240], którzy wprowadzili elastyczne reguły przekształcania odpowiedzi w funkcje użyteczności zależne od charakteru celu optymalizacji, tj. maksymalizacji, minimalizacji, osiągnięcia wartości docelowej bądź zawarcia wyniku w określonym przedziale akceptowalnym [241–243].

Procedura analizy oparta na funkcji użyteczności obejmuje dwa zasadnicze etapy [243]:

- identyfikację takich poziomów zmiennych niezależnych, które prowadzą do najbardziej pożądaných wartości zmiennych zależnych,
- maksymalizację globalnej funkcji użyteczności względem zmiennych sterowalnych.

Przed obliczeniem wartości funkcji globalnej konieczne jest zdefiniowanie profilu użyteczności dla każdej odpowiedzi, polegające na przypisaniu wartościom zmiennych zależnych odpowiadających im stopni pożądanía z przedziału  $[0, 1]$ , zgodnie z przyjętymi kryteriami oceny. Takie podejście umożliwia jednoczesne uwzględnienie zróżnicowanych kryteriów jakościowych i ilościowych w ramach jednej, spójnej procedury analitycznej.

W niniejszej pracy procedurę analizy wielokryterialnej przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania Statistica, w którym zastosowano narzędzie funkcji użyteczności. Wynikiem analizy są tzw. profile predykcyjne, przedstawiające zależność przewidywanych wartości zmiennych zależnych od poziomów poszczególnych zmiennych niezależnych, przy założeniu stałości pozostałych parametrów. Analiza tych profili umożliwia wskazanie takich kombinacji zmiennych wejściowych, które sprzyjają uzyskaniu najbardziej pożądanego efektu końcowego.

## 7. WYNIKI BADAŃ

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych dotyczących właściwości reologicznych, fizykochemicznych i smarnościowych olejów w stanie świeżym, a następnie zmiany tych właściwości w wyniku starzenia termicznego oraz kontaktu z wybranymi metalami.

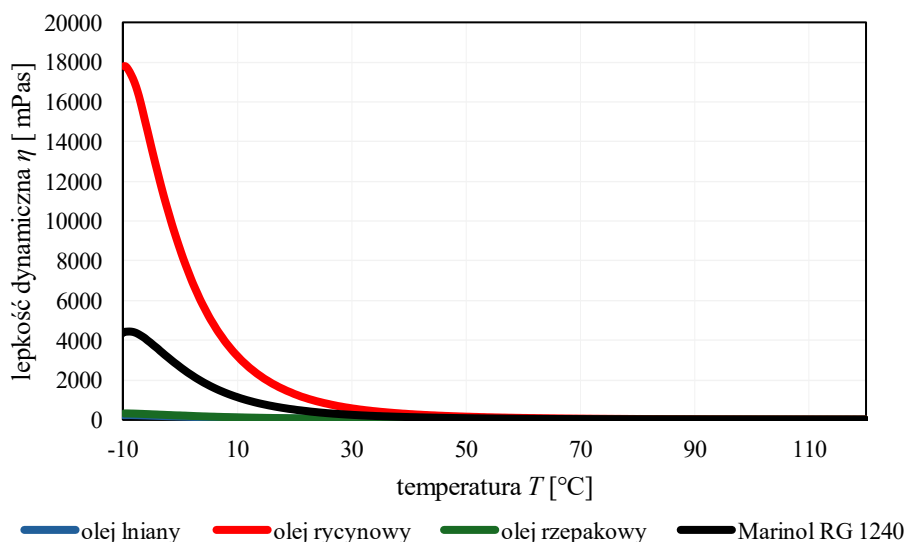
### 7.1. OLEJE PRZED PROCESEM STARZENIA TERMICZNEGO

W podrozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzonych dla olejów lnianego, rycynowego, rzepakowego oraz porównawczego morskiego oleju mineralnego w stanie świeżym tj. przed ich zastosowaniem w warunkach rzeczywistej pracy silnika lub w warunkach do nich zbliżonych, obejmujących:

- badanie zależności lepkości dynamicznej od temperatury,
- badanie zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania,
- badanie właściwości smarnych.

#### 7.1.1. Badanie zależności lepkości dynamicznej od temperatury

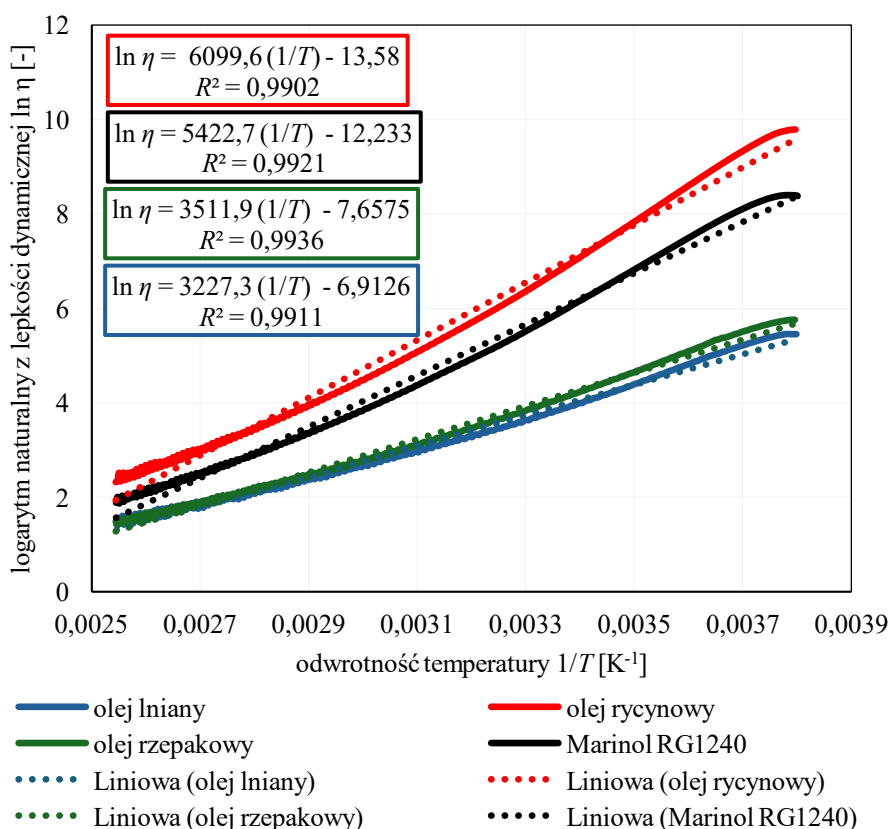
Reologiczne charakterystyki zmian lepkości wybranych olejów w zależności od temperatury zostały opracowane na podstawie badań eksperymentalnych, przeprowadzonych z wykorzystaniem reometru rotacyjnego Haake Mars III w konfiguracji „płytko - stożek” o kącie wierzchołkowym stożka równym  $178^\circ$ . Badania przeprowadzono w zakresie zmian temperatur od  $-10^\circ\text{C}$  do  $120^\circ\text{C}$  dla prędkości ścinania wynoszącej  $200\text{ s}^{-1}$ .



Rys. 21. Zmiany lepkości dynamicznej w funkcji temperatury dla badanych olejów

Zmianę lepkości dynamicznej w funkcji temperatury dla czterech badanych olejów przedstawiono na rysunku 21. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że lepkość dynamiczna wszystkich badanych olejów maleje wraz ze wzrostem temperatury w całym analizowanym zakresie. W przypadku oleju lnianego i rzepakowego przebiegi krzywych lepkościowych w analizowanym zakresie temperatur są bardzo zbliżone i częściowo się pokrywają, co powoduje, że krzywa oleju lnianego jest na wykresie słabo rozróżnialna. Przebiegi krzywych lepkościowych różnią się pomiędzy poszczególnymi próbkami zarówno pod względem wartości bezwzględnych lepkości, jak i tempa jej zmian wraz ze wzrostem temperatury. Tempo zmian lepkości w funkcji temperatury scharakteryzowano nachyleniem prostej regresji w układzie Arrheniusa (rys.22), odpowiadającym wartości energii aktywacji  $E_A$  zestawionej w tabeli 24.

Zgodnie z założeniami przedstawionymi w podrozdziale 6.5.1, wyniki zaprezentowano w postaci wykresu logarytmu naturalnego lepkości dynamicznej w funkcji odwrotności temperatury zgodnie z modelem Arrheniusa (równanie 13). Wykres zależności wraz z równaniami regresji liniowej oraz współczynnikami determinacji  $R^2$  przedstawiono na rysunku 22.



Rys. 22. Zależność logarytmu naturalnego lepkości w funkcji odwrotności temperatury dla badanych olejów wraz z dopasowaniem liniowym zgodnym z modelem Arrheniusa

Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono występowanie liniowej zależności pomiędzy  $\ln \eta$  a  $1/T$  dla wszystkich analizowanych olejów w badanym zakresie temperatur. Wartości współczynników korelacji Pearsona  $r$ , obliczone zgodnie z równaniem (21) w podrozdziale 6.9.3, były bardzo wysokie i wynosiły odpowiednio: 0,996 dla oleju lnianego; 0,995 dla oleju rycynowego; 0,997 dla oleju rzepakowego oraz 0,996 dla oleju Marinol RG 1240 (tab.23).

Istotność statystyczną uzyskanych zależności potwierdzono na podstawie wartości poziomu istotności  $p$ -value, które dla wszystkich badanych olejów były mniejsze od 0,05. W związku z tym otrzymane wartości wskazują na statystycznie istotną zależność pomiędzy analizowanymi zmiennymi.

Tabela 23. Wyznaczony współczynnik Pearsona  $r$  dla danych eksperymentalnych oraz teoretycznych

Nazwa oleju	Olej lniany	Olej rycynowy	Olej rzepakowy	Marinol RG 1240
Współczynnik korelacji Pearsona $r$	0,996	0,995	0,997	0,996
$p$ -value	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$	$p < 0,001$

Na podstawie nachylenia prostych regresji wyznaczono wartości energii aktywacji  $E_A$  dla poszczególnych olejów. Wyznaczone wartości  $E_A$  zestawiono w tabeli 24 i mieściły się one w zakresie od 26,8 kJ/mol dla oleju lnianego do 50,7 kJ/mol dla oleju rycynowego. Krzywe odpowiadające olejom lnianemu i rzepakowemu charakteryzują się mniejszym nachyleniem w porównaniu z olejem rycynowym oraz olejem Marinol RG 1240, co znajduje odzwierciedlenie w niższych wartościach  $E_A$ .

Tabela 24. Energia aktywacji wyznaczona na podstawie zależności Arrheniusa

Nazwa oleju	Olej lniany	Olej rycynowy	Olej rzepakowy	Marinol RG 1240
Energia aktywacji $E_A$ [kJ/mol]	26,8	50,7	29,2	45,1

W tabeli 25, przedstawiono wartości współczynników determinacji  $R^2$  oraz średnich absolutnych błędów procentowych MAPE, wykorzystanych do oceny jakości dopasowania modelu Arrheniusa do danych eksperymentalnych. Dla wszystkich analizowanych olejów wartości  $R^2$  przekraczały 0,99; natomiast wartości MAPE mieściły się w przedziale od 3 % do 5 %, co wskazuje na bardzo dobre dopasowanie modelu do wyników pomiarów lepkości dynamicznej w funkcji temperatury.

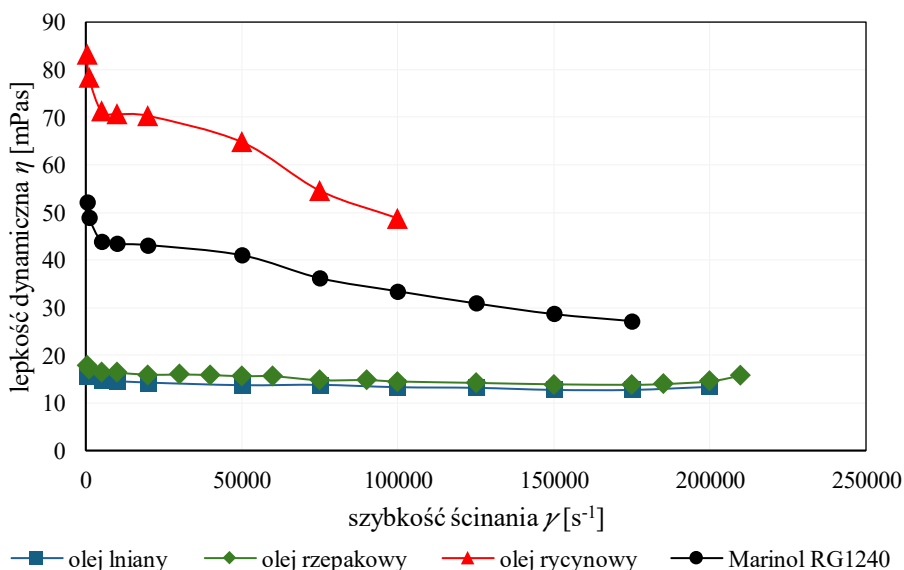
Tabela 25. Weryfikacja zastosowanego modelu Arrheniusa

Nazwa oleju	Współczynnik determinacji $R^2$	Średni absolutny błąd procentowy MAPE
Olej lniany	0,9911	3,52
Olej rycynowy	0,9902	4,38
Olej rzepakowy	0,9936	3,21
Marinol RG 1240	0,9921	4,18

Uzyskane charakterystyki stanowią podstawę do dalszej analizy wpływu temperatury na właściwości badanych olejów w kontekście ich potencjalnego zastosowania w układzie smarowania silnika okrętowego.

### 7.1.2. Badanie zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania

Badania lepkości dynamicznej dla próbek olejów w aspekcie zmian szybkości ścinania przeprowadzono na reometrze Haake Mars III dla zakresu szybkości ścinania od 500 do 210 000  $s^{-1}$  z wykorzystaniem komory szybkiego ścinania. Zastosowano rotor cylindryczny o średnicy wynoszącej  $d = 21,951$  mm oraz szerokość szczeliny wynoszącej  $s = 0,025$  mm. Badania przeprowadzono dla temperatury oleju wynoszącej 60 °C. Na rysunku 23 przedstawiono wykres zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania dla oleju lnianego, rzepakowego, rycynowego oraz porównawczego oleju Marinol RG 1240.

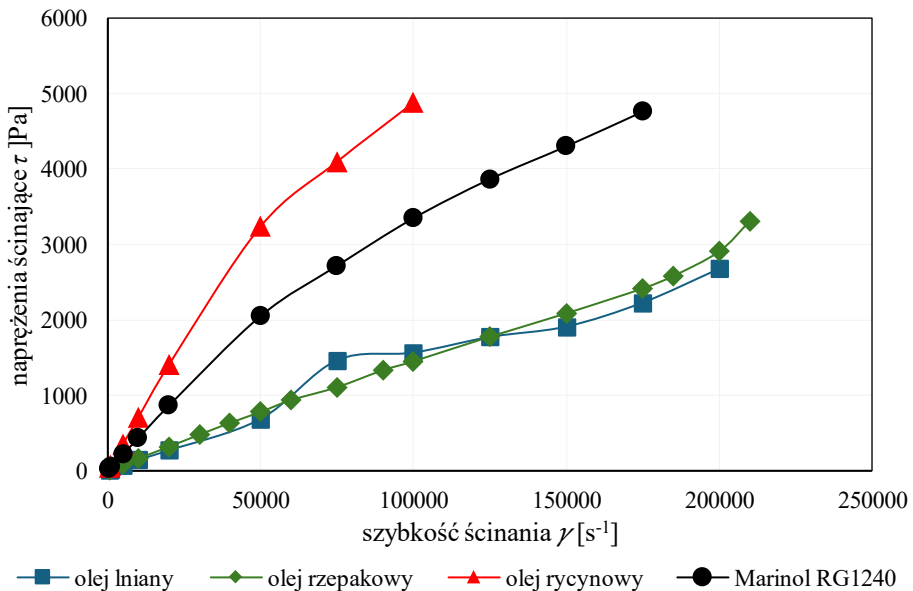


Rys. 23. Wykres zmian lepkości dynamicznej badanych olejów w aspekcie zmian szybkości ścinania dla temperatury 60 °C

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że lepkość dynamiczna wszystkich analizowanych olejów maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania w całym badanym zakresie (rys.23). Przebiegi krzywych różnią się pomiędzy poszczególnymi próbkami zarówno pod względem wartości lepkości, jak i intensywności jej zmian w funkcji szybkości ścinania.

W przypadku części próbek zakres pomiarowy nie obejmował maksymalnej zaplanowanej wartości szybkości ścinania. Dla oleju rycynowego maksymalna osiągnięta szybkość ścinania wynosiła  $100\ 000\ \text{s}^{-1}$ , dla Marinol RG 1240 –  $175\ 000\ \text{s}^{-1}$ , natomiast dla oleju lnianego –  $200\ 000\ \text{s}^{-1}$ .

Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla badanych olejów zilustrowano na rysunku 24. Przebiegi krzywych naprężenia ścinającego różnią się pomiędzy analizowanymi próbkami zarówno pod względem wartości bezwzględnych naprężenia, jak i nachylenia krzywych w funkcji szybkości ścinania.



Rys. 24. Wykres zmian naprężeń ścinających badanych olejów w aspekcie zmian szybkości ścinania dla  $60\ ^\circ\text{C}$

Dla badanych olejów na podstawie logarytmicznej postaci modelu potęgowego Ostwalda–de Waele’a (równanie 16) wyznaczono współczynnik konsystencji  $m$  oraz wskaźnik płynięcia  $n$ . Logarytmiczne wykresy zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania wraz z równaniami regresji liniowej oraz współczynnikami determinacji  $R^2$  przedstawiono na rysunku 25. Wyznaczone wartości współczynnika konsystencji oraz wskaźnika płynięcia zestawiono w tabeli 26.



Wartości współczynnika konsystencji  $m$  różniły się pomiędzy badanymi olejami. Najniższą wartość  $m$  uzyskano dla oleju lnianego ( $m = 0,0180$ ), natomiast najwyższą dla oleju rycynowego ( $m = 0,1427$ ). Pozostałe oleje charakteryzowały się wartościami pośrednimi (tab.26).

Ze względu na szeroki zakres analizowanych szybkości ścinania, obejmujący wartości od 500 do 210 000  $s^{-1}$ , przeprowadzono ocenę jakości dopasowania modelu logarytmicznego Ostwalda–de Waele’a do danych eksperymentalnych. W tym celu wyznaczono współczynnik determinacji  $R^2$  oraz średni procentowy błąd absolutny MAPE. Wyniki weryfikacji zestawiono w tabeli 27.

Tabela 27. Weryfikacja wykorzystanego modelu logarytmicznego Ostwalda-de Waele’a

Nazwa oleju	Współczynnik determinacji $R^2$	Średni absolutny błąd procentowy MAPE
Olej lniany	0,9969	6,86
Olej rycynowy	0,9981	4,07
Olej rzepakowy	0,9997	2,76
Marinol RG 1240	0,9977	7,17

Współczynnik determinacji dla wszystkich badanych olejów wynosi ponad 0,996. Najwyższą wartość  $R^2 = 0,9997$  uzyskano dla oleju rzepakowego. Średni absolutny błąd procentowy MAPE mieści się w przedziale od 2,76 % do 7,17 %. Najniższą wartość MAPE uzyskano dla oleju rzepakowego, natomiast najwyższą dla oleju Marinol RG 1240.

### 7.1.3. Badanie właściwości smarnościowych olejów na maszynie czterokulowej

Testy właściwości smarnych badanych olejów zostały przeprowadzone przy użyciu aparatu czterokulowego T-2U. Procedura badawcza obejmowała zastosowanie kontrolowanego obciążenia na zestaw czterech kulek zanurzonych w badanych olejach. Obciążenie było stopniowo zwiększane od wartości zerowej w sposób ciągły. Warunki eksperymentu zaprezentowano w tabeli 28.

Tabela 28. Warunki eksperymentu na maszynie czterokulowej T-2U

Warunki testu	Wartość
Początkowe obciążenie	0 N
Prędkość narastania obciążenia	409 N/s
Prędkość obrotowa	500 obr/min
Zakres temperatury otoczenia	od 25 do 35 °C
Maksymalne obciążenie	od 7200 do 7400 N

Przeprowadzono po trzy próby dla każdego z badanych olejów, a wyniki przeanalizowano za pomocą testu Q-Dixona, odrzucając wartości odstające.

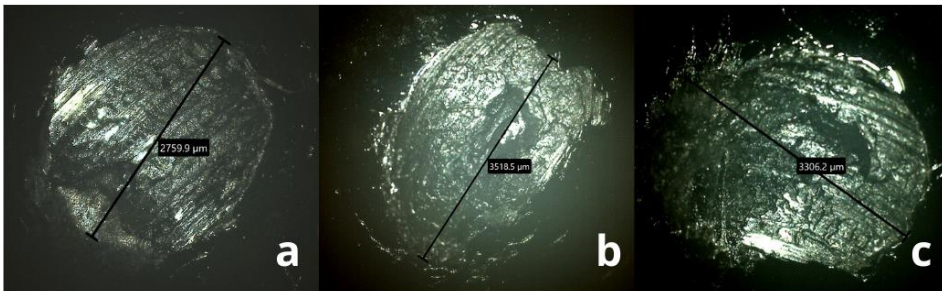
Na podstawie wykresów uzyskanych podczas testów na aparacie czterokulowym dla wszystkich próbek odczytano, a następnie wyznaczono średnie: obciążenie początku zatarcia  $P_t$  oraz graniczne obciążenie zatarcia  $P_{oz}$ . Następnie zmierzono średnicę śladu zużycia na wszystkich kulkach użytych w badaniu, a po analizie wyznaczono średnią średnicę śladu zatarcia  $d_k$  dla wszystkich próbek. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 29.

Tabela 29. Wyniki pomiarów uzyskanych na maszynie czterokulowej

Nazwa oleju	Średnia średnica śladu zatarcia mierzona na nieruchomych kulkach $d_k$ [mm]	Obciążenie początku zatarcia $P_t$ [N]	Obciążenie zatarcia, $P_{oz}$ [N]
Olej lniany	2,904	2665	3654
Olej rycynowy	3,424	1909	3613
Olej rzepakowy	3,451	2372	3599
Marinol RG 1240	2,767	2525	3700

Najwyższą wartość granicznego obciążenia zatarcia  $P_{oz}$  uzyskano dla oleju mineralnego Marinol RG 1240 (3700 N). Spośród olejów roślinnych najwyższą wartość  $P_{oz}$  odnotowano dla oleju lnianego (3654 N), natomiast niższe wartości uzyskano dla oleju rycynowego (3613 N) oraz oleju rzepakowego (3599 N). Wartości obciążenia początku zatarcia  $P_t$  mieściły się w zakresie od 1909 N do 2665 N, przy czym najwyższą wartość uzyskano dla oleju lnianego (tab.29).

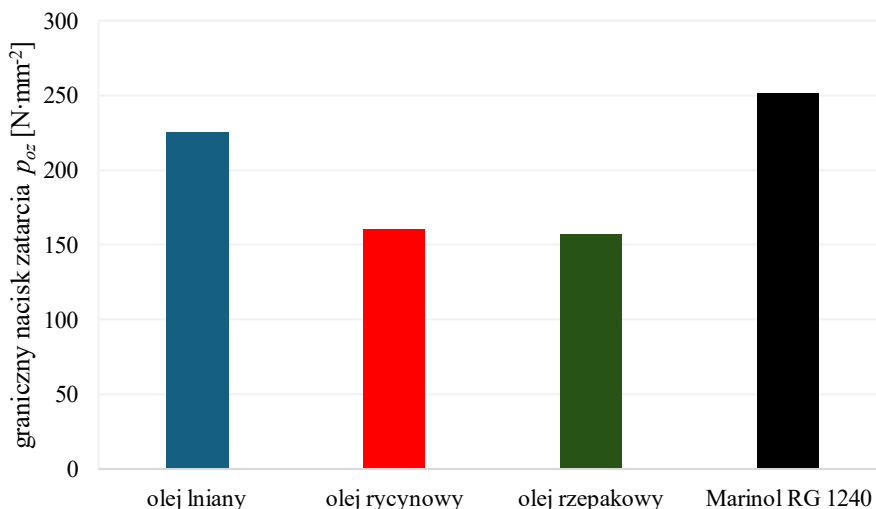
Średnie średnice śladów zatarcia  $d_k$  dla badanych olejów zawierały się w przedziale od 2,767 mm do 3,451 mm. Najmniejszą średnicę śladu zużycia odnotowano dla oleju Marinol RG 1240, natomiast największą dla oleju rzepakowego. Wartości średnic śladów zużycia dla pozostałych olejów mieściły się pomiędzy tymi wartościami granicznymi (tab.29).



Rys. 26. Zdjęcia wybranych śladów zużycia na kulkach po testach na aparacie czterokulowym olejów roślinnych; a - olej lniany, b - olej rzepakowy, c - olej rycynowy

Przykładowe obrazy śladów zatarcia powstałych na kulkach po testach czterokulowych dla wybranych olejów roślinnych przedstawiono na rysunku 26. Widoczne ślady charakteryzują się nieregularnym kształtem oraz zróżnicowaną morfologią powierzchni zużycia.

Na podstawie równania (17) wyznaczono wartości granicznego nacisku zatarcia  $p_{oz}$  dla badanych olejów. Otrzymane wartości przedstawiono na rysunku 27. Najwyższą wartość granicznego nacisku zatarcia uzyskano dla oleju Marinol RG 1240 ( $251 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ). Spośród olejów roślinnych najwyższą wartość  $p_{oz}$  uzyskano dla oleju lnianego ( $225 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ), natomiast niższe wartości odnotowano dla oleju rycynowego ( $160 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) oraz oleju rzepakowego ( $157 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ).



Rys. 27. Wykres wartości granicznego nacisku zatarcia dla badanych olejów

## 7.2. TERMICZNE STARZENIE OLEJÓW

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących procesu starzenia badanych olejów pod wpływem podwyższonej temperatury. Zastosowane warunki temperaturowe w eksperymentach znacząco wpłynęły na zmianę parametrów fizykochemicznych badanych olejów. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do oceny zmian właściwości olejów w trakcie starzenia cieplnego. Wpływ długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury na degradację olejów określono na podstawie kilku parametrów:

- ocena masy i wyglądu próbek,
- pomiar lepkości kinematycznej w temperaturach  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  oraz  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- wyznaczenie wskaźnika lepkości,
- pomiar temperatury zapłonu w tyglu zamkniętym,
- badanie lepkości dynamicznej w aspekcie zmian szybkości ścinania,
- analiza pierwiastków śladowych.

## 7.2.1. Ocena masy i wyglądu próbek

Próbki zostały zważone przed rozpoczęciem badań oraz po ustalonych czasach starzenia termicznego, tj. po 168 i 336 godzinach, w celu oceny zmian masy zachodzących w trakcie procesu. Pomiar przeprowadzono na wadze PS 1000.3Y firmy RADWAG z dokładnością odczytu do 0,001 g. Wyniki, które uzupełniono o obliczenia różnicy masy, procentowej zmiany masy oraz średniej szybkości zmiany masy, przedstawiono w tabeli 30.

$$\Delta m\% = \left( \frac{m_t - m_0}{m_0} \right) * 100 \% \quad (24)$$

$$\text{średnia szybkość zmiany masy} = \frac{m_t - m_0}{t} \quad (25)$$

gdzie:

$\Delta m\%$  - procentowa zmiana masy [%],

$m_0$  – masa początkowa oleju [g],

$m_t$  – masa oleju po czasie  $t$  starzenia (168 lub 336 h) [g],

$t$  - czas starzenia [h].

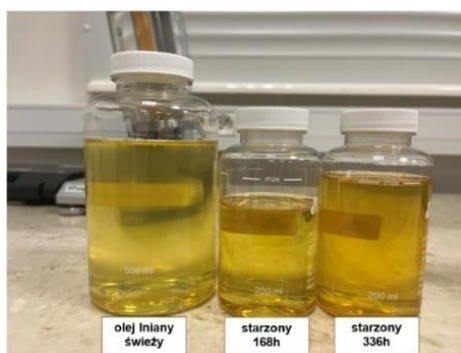
Tabela 30. Wyniki pomiarów masy próbek przed starzeniem oraz po starzeniu cieplnym

	Olej lniany	Olej rycynowy	Olej rzepakowy	Marinol RG 1240
Masa oleju świeżego $m_0$ [g]	220,395	238,065	223,319	217,089
Masa oleju po starzeniu termicznym 168h $m_{168}$ [g]	220,421	237,384	223,36	216,476
Różnica [g]	0,026	-0,681	0,041	-0,613
Zmiana masy [%]	0,012	-0,286	0,018	-0,282
Średnia szybkość zmiany masy [g/h]	0,00015	-0,00405	0,00024	-0,00365
Masa oleju po starzeniu termicznym 336 h $m_{336}$ [g]	220,521	237,412	223,45	216,427
Różnica [g]	0,126	-0,653	0,131	-0,662
Zmiana masy [%]	0,057	-0,274	0,059	-0,305
Średnia szybkość zmiany masy [g/h]	0,00037	-0,00194	0,00039	-0,00197

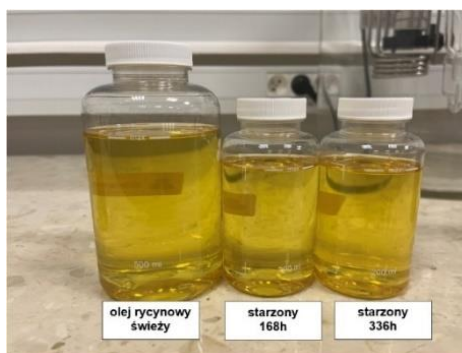
Po 168 godzinach starzenia termicznego oleje lniany i rzepakowy wykazały niewielki wzrost masy, odpowiednio o 0,012 % i 0,018 %, natomiast olej

rycynowy oraz olej mineralny Marinol RG 1240 wykazały spadek masy odpowiednio o 0,286 % i 0,282 %. Po 336 godzinach starzenia przyrost masy oleju lnianego i rzepakowego wyniósł odpowiednio 0,057 % oraz 0,059 %, natomiast ubytek masy oleju rycynowego i oleju mineralnego wyniósł odpowiednio o 0,274 % i 0,305 %.

Średnia szybkość zmiany masy olejów lnianego i rzepakowego była większa po 336 godzinach starzenia niż po 168 godzinach. W przypadku oleju rycynowego oraz oleju Marinol RG 1240 największe wartości bezwzględne ubytku masy odnotowano po 168 godzinach starzenia, natomiast po 336 godzinach tempo zmian było mniejsze (tab.30).



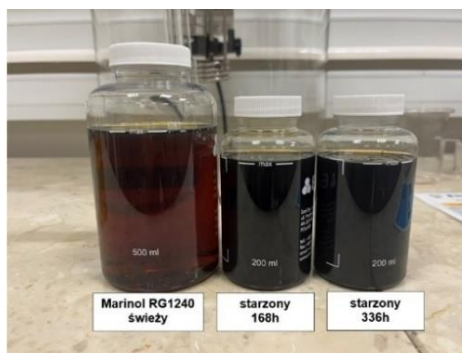
Rys. 28. Porównanie próbek oleju lnianego przed i po starzeniu termicznym przez 168 h i 336 h



Rys. 29. Porównanie próbek oleju rycynowego przed i po starzeniu termicznym przez 168 h i 336 h



Rys. 30. Porównanie próbek oleju rzepakowego przed i po starzeniu termicznym przez 168 h i 336 h



Rys. 31. Porównanie próbek Marinol RG 1240 przed i po starzeniu termicznym przez 168 h i 336 h

Na rysunkach od 28 do 31 przedstawiono porównanie barwy próbek olejów przed starzeniem oraz po 168 h i 336 h starzenia termicznego. Widoczną zmianę barwy zaobserwowano w przypadku oleju lnianego oraz oleju mineralnego Marinol RG 1240, przy czym efekt ten był wyraźniejszy dla próbek po 336

godzinach starzenia. Dla oleju rzepakowego oraz oleju rycynowego nie stwierdzono istotnych zmian barwy w analizowanym czasie starzenia.

## 7.2.2. Badanie lepkości kinematycznej

Lepkość kinematyczną badanych olejów oznaczono w temperaturach 40 °C oraz 100 °C, stosując normę ASTM D7279-20. Dla każdej próbki wykonano trzy pomiary, a wyniki przeanalizowano za pomocą testu Q-Dixona, odrzucając wartości odstające. Wyniki pomiarów lepkości kinematycznej olejów w stanie świeżym oraz po 168 i 336 h starzenia termicznego zestawiono w tabeli 31, wraz z obliczonymi procentowymi zmianami lepkości.

Tabela 31. Pomiary lepkości kinematycznej w 40 °C i 100 °C dla badanych olejów

	Olej lniany	Olej rycynowy	Olej rzepakowy	Marinol RG 1240
Lepkość kinematyczna w 40 °C oleju świeżego [mm <sup>2</sup> /s]	26,76	236,9	35,23	146,3
Lepkość kinematyczna w 40 °C oleju starzonego 168 h [mm <sup>2</sup> /s]	28,77	260,6	37,24	144,5
Zmiana lepkości [%]	7,511	10,004	5,705	-1,230
Lepkość kinematyczna w 40 °C oleju starzonego 336 h [mm <sup>2</sup> /s]	30,88	273,2	40,07	146
Zmiana lepkości [%]	15,396	15,323	13,738	-0,205
Lepkość kinematyczna w 100 °C oleju świeżego [mm <sup>2</sup> /s]	6,956	19,17	7,974	13,75
Lepkość kinematyczna w 100 °C oleju starzonego 168 h [mm <sup>2</sup> /s]	7,345	19,83	8,271	14,36
Zmiana lepkości [%]	5,592	3,443	3,725	4,436
Lepkość kinematyczna w 100 °C oleju starzonego 336 h [mm <sup>2</sup> /s]	7,611	20,52	8,649	14,53
Zmiana lepkości [%]	9,416	7,042	8,465	5,673

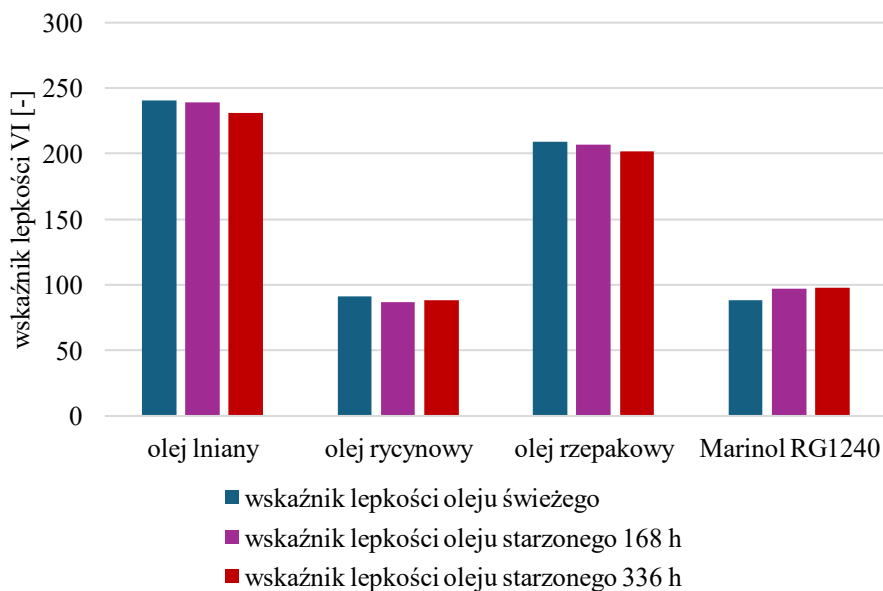
W temperaturze 40 °C wszystkie badane oleje roślinne wykazały wzrost lepkości kinematycznej wraz z wydłużeniem czasu starzenia. Po 168 godzinach starzenia przyrost lepkości wyniósł 7,51 % dla oleju lnianego, 10,00 % dla oleju rycynowego oraz 5,71 % dla oleju rzepakowego. Po 336 godzinach starzenia wzrost lepkości w tej temperaturze przekroczył 13 % dla wszystkich analizowanych olejów roślinnych i wyniósł odpowiednio 15,40 %, 15,32 % oraz 13,74 % (tab.31).

W przypadku oleju mineralnego Marinol RG 1240 lepkość kinematyczna w temperaturze 40 °C uległa niewielkim zmianom. Po 168 godzinach starzenia

odnotowano spadek lepkości o 1,23 %, natomiast po 336 godzinach zmiana wyniosła  $-0,20$  % (tab.31).

W temperaturze  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  wszystkie badane oleje wykazały wzrost lepkości kinematycznej wraz z czasem starzenia. Po 168 godzinach starzenia przyrost lepkości wyniósł  $5,59$  % dla oleju lnianego,  $3,44$  % dla oleju rycynowego,  $3,73$  % dla oleju rzepakowego oraz  $4,44$  % dla oleju mineralnego. Po 336 godzinach starzenia wartości te wzrosły odpowiednio do  $9,42$  %,  $7,04$  %,  $8,47$  % oraz  $5,67$  % (tab.31).

Na podstawie pomiarów lepkości kinematycznej w  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  oraz  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  obliczono wskaźniki lepkości olejów zgodnie z normą DIN 2909 [244]. Otrzymane wartości przedstawiono na wykresie (rys.32).



Rys. 32. Wykres wskaźnika lepkości dla badanych olejów

W stanie świeżym najwyższą wartość wskaźnika lepkości odnotowano dla oleju lnianego ( $VI = 241$ ), następnie dla oleju rzepakowego ( $VI = 209$ ). Niższe wartości uzyskano dla oleju rycynowego ( $VI = 91$ ) oraz oleju mineralnego Marinol RG 1240 ( $VI = 88$ ).

Po 168 godzinach starzenia termicznego stwierdzono spadek wartości wskaźnika lepkości dla oleju lnianego i rzepakowego o 2 jednostki, dla oleju rycynowego o 4 jednostki, natomiast dla oleju mineralnego Marinol RG 1240 odnotowano wzrost o 9 jednostek. Po 336 godzinach starzenia obserwowano dalsze obniżenie wartości wskaźnika lepkości dla oleju lnianego i rzepakowego, przy jednoczesnym wzroście wartości tego parametru dla oleju rycynowego oraz oleju mineralnego Marinol RG 1240.

### 7.2.3. Badanie temperatury zapłonu

W tabeli 32 przedstawiono wyniki pomiarów temperatury zapłonu, wykonanych metodą tygła zamkniętego przy użyciu aparatu EraFlash, dla czterech badanych olejów, w stanie świeżym oraz po procesie starzenia termicznego trwającym 168 i 336 godzin.

Tabela 32. Wpływ starzenia termicznego na temperaturę zapłonu badanych olejów

	Olej lniany	Olej rycynowy	Olej rzepakowy	Marinol RG 1240
Temperatura zapłonu oleju świeżego [°C]	241,0	248,4	292,0	232,1
Temperatura zapłonu oleju starzonego 168 h [°C]	201,6	245,6	237,4	234,2
Zmiana w odniesieniu do oleju świeżego [°C]	-39,4	-2,8	-54,6	2,1
Temperatura zapłonu oleju starzonego 336 h [°C]	210,1	245,1	235,6	238,0
Zmiana w odniesieniu do oleju świeżego [°C]	-30,9	-3,3	-56,4	5,9

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 32 stwierdzono, że w stanie świeżym najwyższą temperaturą zapłonu charakteryzował się olej rzepakowy (292,0 °C). Po 168 godzinach starzenia termicznego wartość ta obniżyła się do 237,4 °C, natomiast po 336 godzinach starzenia wyniosła 235,6 °C.

Temperatura zapłonu oleju lnianego w stanie świeżym wynosiła 241,0 °C. Po 168 godzinach starzenia obniżyła się do 201,6 °C, natomiast po 336 godzinach wzrosła do 210,1 °C.

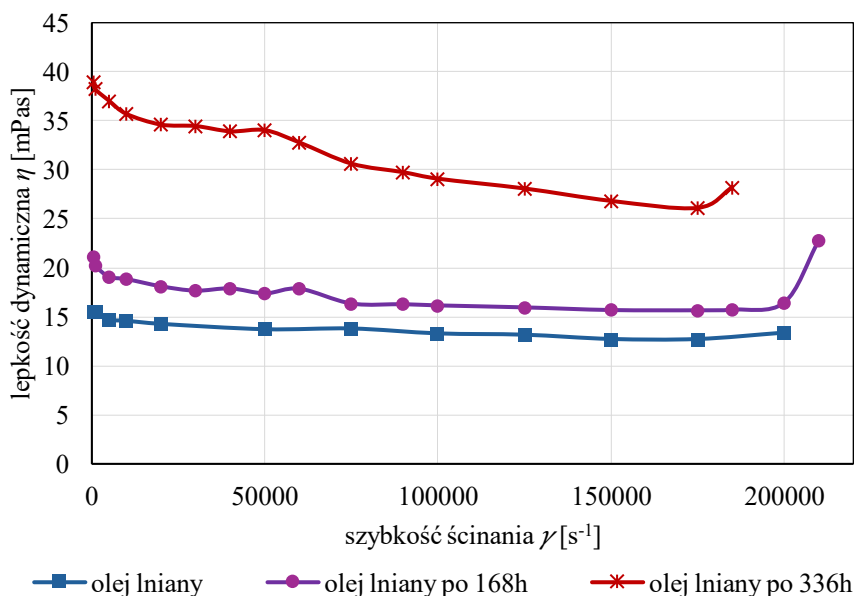
Dla oleju rycynowego temperatura zapłonu w stanie świeżym wynosiła 248,4 °C. Po 168 godzinach starzenia odnotowano wartość 245,6 °C, a po 336 godzinach 245,1 °C. Zmiany temperatury zapłonu w analizowanym okresie starzenia nie przekroczyły 3,3 °C.

W przypadku oleju mineralnego Marinol RG 1240 temperatura zapłonu w stanie świeżym wynosiła 232,1 °C. Po 168 godzinach starzenia wzrosła do 234,2 °C, natomiast po 336 godzinach osiągnęła wartość 238,0 °C.

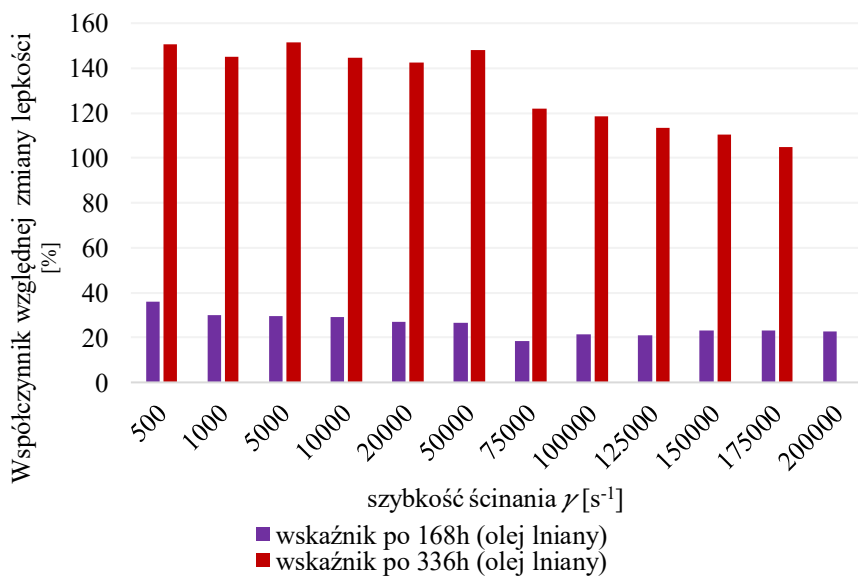
### 7.2.4. Badanie zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania

Badania zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania przeprowadzono na reometrze Haake Mars III dla zakresu szybkości od 500 do 210 000 s<sup>-1</sup> z wykorzystaniem komory szybkiego ścinania. Zastosowano rotor cylindryczny o średnicy wynoszącej  $d = 21,951$  mm i szerokość szczeliny wynoszącej  $s = 0,025$  mm. Badania przeprowadzono dla temperatury oleju

wynoszącej 60 °C. Dla każdego oleju przeprowadzono po trzy próby, a wyniki przeanalizowano za pomocą testu Q-Dixona, odrzucając wartości odstające.



Rys. 33 Wykres zmian lepkości dynamicznej oleju lnianego świeżego oraz starzonego w aspekcie zmian szybkości ścinania dla 60 °C



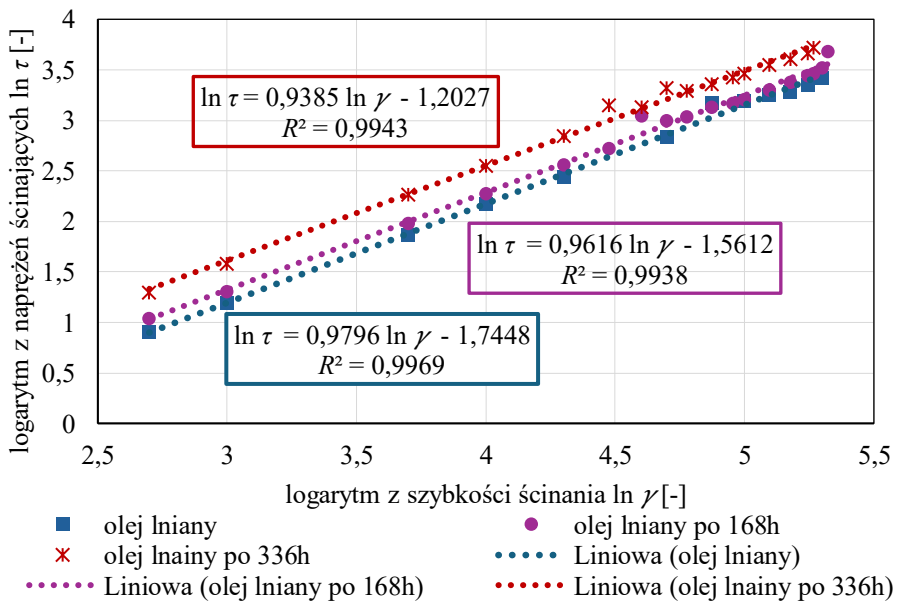
Rys. 34. Wykres współczynnika względnej zmiany lepkości oleju lnianego świeżego oraz starzonego w aspekcie zmian szybkości ścinania

Na rysunku 33 przedstawiono wykres zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania dla świeżego oleju lnianego, oleju starzonego 168 oraz 336 godzin. Na słupkowym wykresie (rys.34) zamieszczono obliczony współczynnik względnej zmiany lepkości.

Po 168 godzinach starzenia termicznego lepkość dynamiczna oleju lnianego wzrasta w całym analizowanym zakresie szybkości ścinania w porównaniu z olejem świeżym. Po 336 godzinach starzenia wzrost lepkości jest bardziej wyraźny, szczególnie w zakresie niskich szybkości ścinania. Wartości lepkości po 336 godzinach starzenia, są istotnie wyższe niż w stanie początkowym. Pomiary lepkości dla oleju po 336 godzinach starzenia zostały zakończone przy szybkości ścinania  $185\ 000\ \text{s}^{-1}$  ze względu na osiągnięcie granicznych parametrów pracy stanowiska badawczego.

Na podstawie wykresu współczynnika względnej zmiany lepkości (rys.34) stwierdzono, że po 168 godzinach starzenia względna zmiana lepkości wynosi około 20–30 % w większości zakresu szybkości ścinania. Po 336 godzinach starzenia względna zmiana lepkości przekracza 140 % w zakresie niskich szybkości ścinania. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania wartość względnej zmiany lepkości ulega zmniejszeniu.

Dla badanych olejów wyznaczono współczynnik konsystencji  $m$  oraz wskaźnik płynięcia  $n$  na podstawie logarytmicznej postaci modelu potęgowego Ostwalda–de Waele’a (rys.35). Otrzymane wartości parametrów reologicznych zestawiono w tabeli 33.



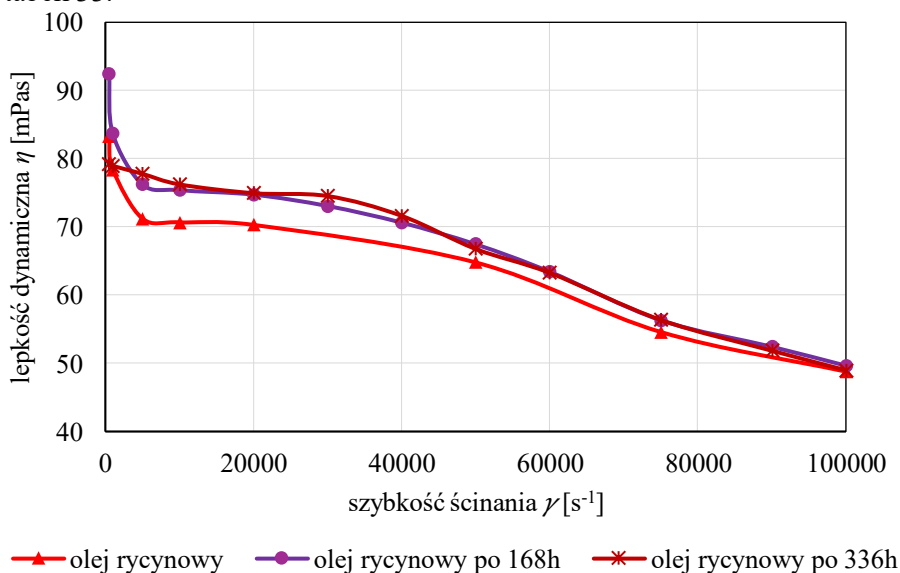
Rys. 35. Logarytmiczny wykres zależności naprężeń ścinających od szybkości ścinania oleju lnianego świeżego oraz starzonego; linie wykropkowane przedstawiają dopasowanie modelu Ostwalda–de Waele’a

Tabela 33. Wyznaczone współczynniki konsystencji, wskaźniki płynięcia, współczynniki determinacji oraz średnie absolutne błędy procentowe dla starzonego oleju lnianego

Nazwa oleju	Współczynnik konsystencji $m$ [Pa·s <sup>n</sup> ]	Wskaźnik płynięcia $n$ [-]	Współczynnik determinacji $R^2$	Średni absolutny błąd procentowy MAPE
Olej lniany	0,0180	0,9796	0,9969	6,86
Olej lniany po 168h	0,0275	0,9616	0,9938	8,28
Olej lniany po 336 h	0,0627	0,9385	0,9943	8,17

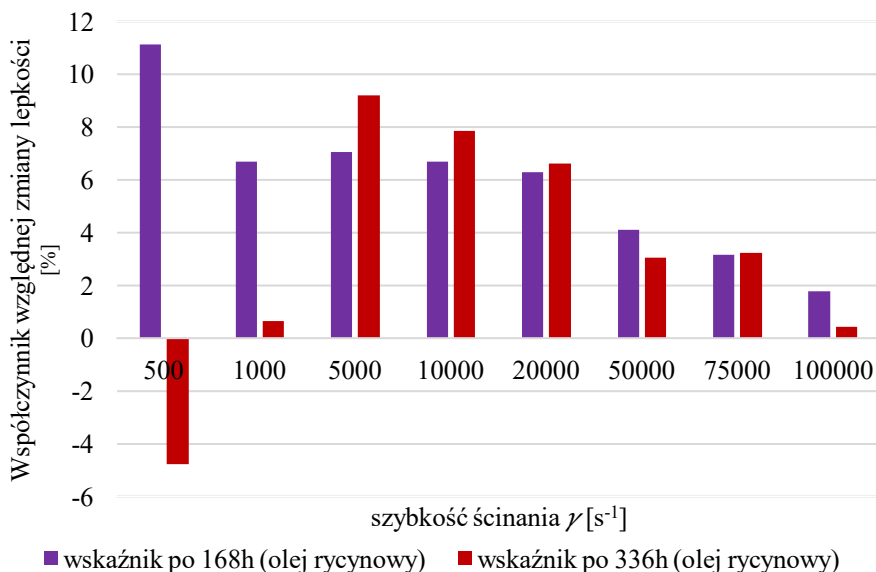
Na podstawie danych przedstawionych na rysunku 35 oraz w tabeli 33 stwierdzono wzrost wartości współczynnika konsystencji oleju lnianego wraz z czasem starzenia. Po 336 godzinach starzenia wartość współczynnika konsystencji była ponad trzykrotnie wyższa w porównaniu z olejem świeżym. Jednocześnie odnotowano spadek wartości wskaźnika płynięcia wraz z wydłużeniem czasu starzenia.

Dopasowanie modelu Ostwalda–de Waele’a do danych eksperymentalnych umożliwiło opis zależności reologicznych oleju lnianego w analizowanym zakresie szybkości ścinania. Wraz z czasem starzenia zaobserwowano wzrost wartości średniego absolutnego błędu procentowego MAPE, zestawionego w tabeli 33.



Rys. 36. Wykres zmian lepkości dynamicznej oleju rycynowego świeżego oraz starzonego w aspekcie zmian szybkości ścinania dla 60 °C

Na rysunku 36 przedstawiono wykres zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania dla świeżego oleju rycynowego, oleju rycynowego starzonego 168 oraz 336 godzin. Na słupkowym wykresie (rys.37) zamieszczono obliczony współczynnik względnej zmiany lepkości.



Rys. 37. Wykres współczynnika względnej zmiany lepkości oleju rycynowego świeżego oraz starzonego w aspekcie zmian szybkości ścinania

Na podstawie danych przedstawionych na rysunku 36 stwierdzono wzrost lepkości dynamicznej oleju rycynowego po 168 i 336 godzinach starzenia w całym analizowanym zakresie szybkości ścinania w porównaniu z olejem świeżym. Największe różnice wartości lepkości odnotowano w zakresie niskich szybkości ścinania, natomiast wraz ze wzrostem szybkości ścinania różnice pomiędzy olejem świeżym i starzonym ulegają zmniejszeniu. Olej starzony przez 336 godzin charakteryzuje się najwyższymi wartościami lepkości dynamicznej w całym zakresie pomiarowym.

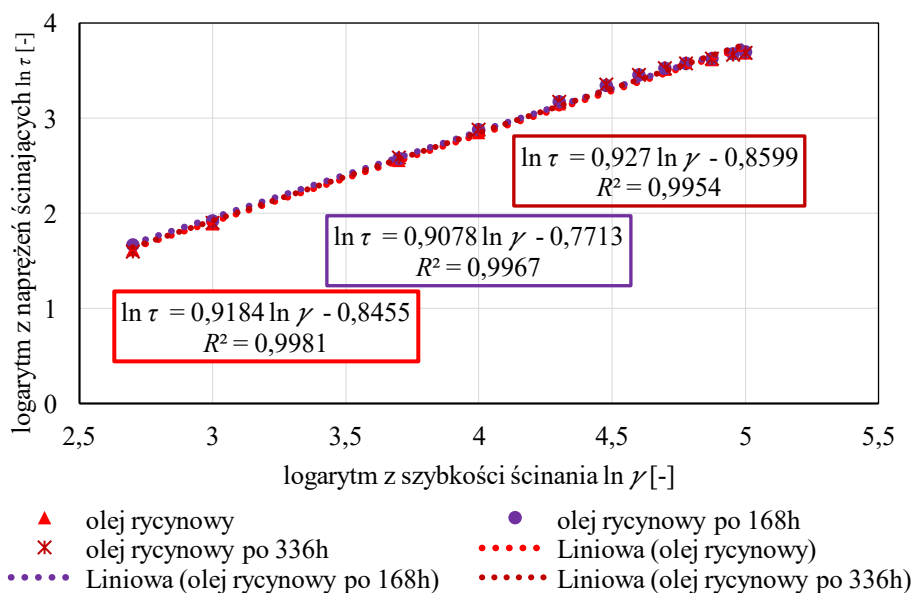
Tabela 34. Wyznaczone współczynniki konsystencji, wskaźniki płynięcia, współczynniki determinacji oraz średnie absolutne błędy procentowe dla starzonego oleju rycynowego

Nazwa oleju	Współczynnik konsystencji $m$ [Pa·s <sup>n</sup> ]	Wskaźnik płynięcia $n$ [-]	Współczynnik determinacji $R^2$	Średni absolutny błąd procentowy MAPE
Olej rycynowy	0,1427	0,9184	0,9981	4,07

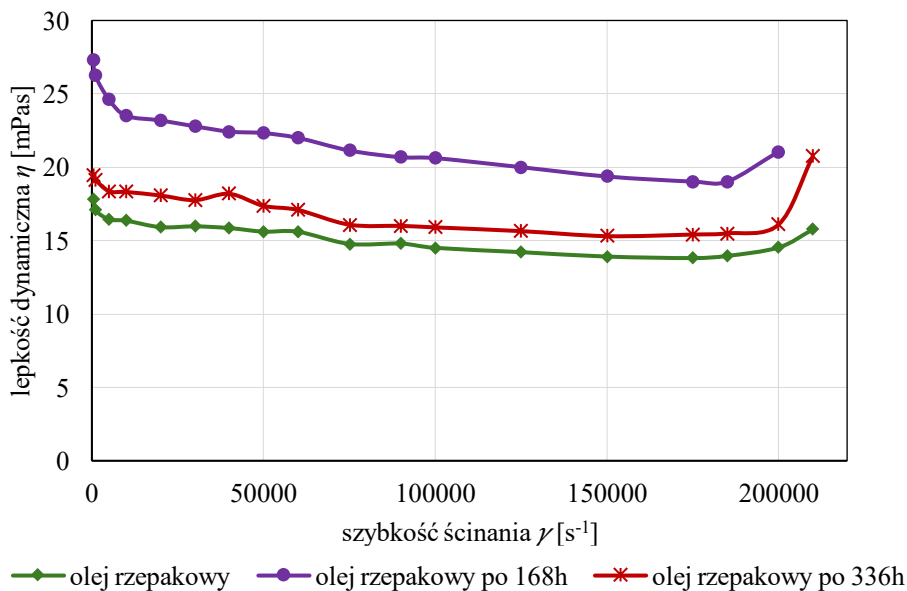
Olej rycynowy po 168h	0,1693	0,9078	0,9967	7,73
Olej rycynowy po 336 h	0,1381	0,9270	0,9954	9,71

Dla badanych próbek oleju rycynowego wyznaczono współczynnik konsystencji oraz wskaźnik płynięcia na podstawie logarytmicznej postaci modelu potęgowego Ostwalda–de Waele’a. Otrzymane wartości parametrów reologicznych, współczynników determinacji oraz średnich absolutnych błędów procentowych zestawiono w tabeli 34, natomiast wykresy dopasowania regresji liniowej przedstawiono na rysunku 38.

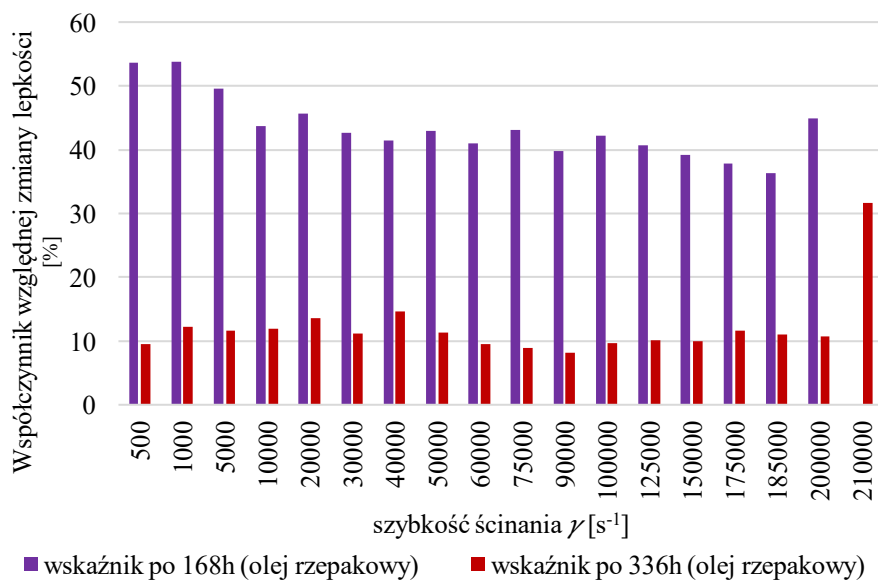
Po 168 godzinach starzenia wartość współczynnika konsystencji oleju rycynowego wzrosła z 0,1427 do 0,1693 Pa·s<sup>n</sup>, natomiast po 336 godzinach obniżyła się do 0,1381 Pa·s<sup>n</sup> (tab.34). Wartości wskaźnika płynięcia ulegają zmianie wraz z czasem starzenia. Współczynniki determinacji dla wszystkich próbek przyjmują wartości powyżej 0,995. Wraz z wydłużeniem czasu starzenia zaobserwowano wzrost wartości średniego absolutnego błędu procentowego MAPE.



Rys. 38. Logarytmiczny wykres zależności naprężeń ścinających od szybkości ścinania oleju rycynowego świeżego oraz starzonego; linie wykropkowane przedstawiają dopasowanie modelu Ostwalda–de Waele’a



Rys. 39. Wykres zmian lepkości dynamicznej oleju rzepakowego świeżego oraz starzonego w aspekcie zmian szybkości ścinania dla 60 °C



Rys. 40. Wykres współczynnika względnej zmiany lepkości oleju rzepakowego świeżego oraz starzonego w aspekcie zmian szybkości ścinania

Na rysunku 39 przedstawiono wykres zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania dla świeżego oleju rzepakowego, oleju rzepakowego

starzonego 168 oraz 336 godzin. Na słupkowym wykresie (rys.40) zamieszczono obliczony współczynnik względnej zmiany lepkości.

Świeży olej rzepakowy charakteryzuje się najniższą lepkością dynamiczną w całym analizowanym zakresie szybkości ścinania w porównaniu z próbkami starzonymi. Po 168 godzinach starzenia termicznego zaobserwowano wzrost lepkości dynamicznej w całym zakresie szybkości ścinania, przy czym różnice względem oleju świeżego są najbardziej widoczne w zakresie niskich i średnich szybkości ścinania. Po 336 godzinach starzenia lepkość dynamiczna przyjmuje wartości niższe niż po 168 godzinach, lecz nadal wyższe niż w stanie świeżym.

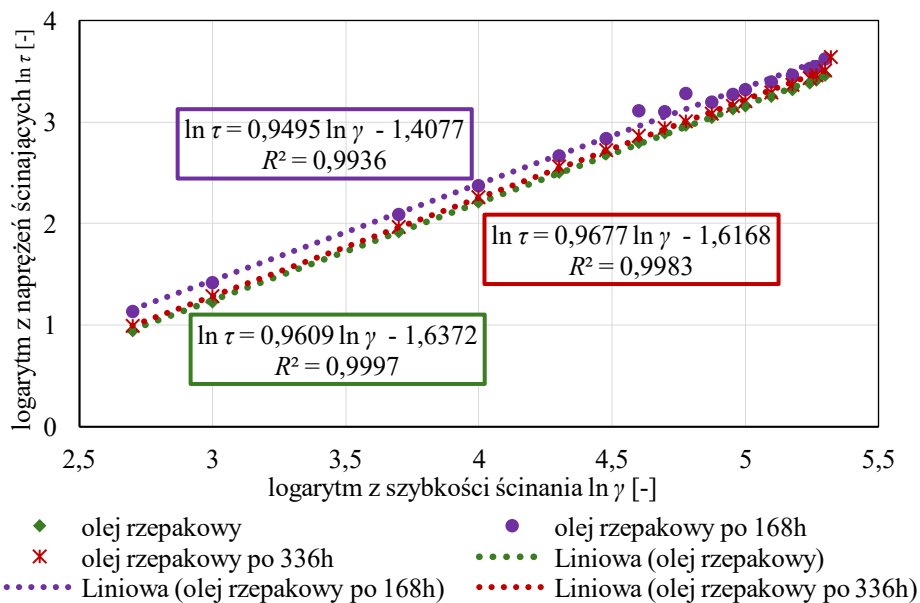
W zakresie wysokich szybkości ścinania (powyżej  $150\ 000\ \text{s}^{-1}$ ) wartości lepkości dynamicznej oleju rzepakowego po 168 i 336 godzinach starzenia ulegają zbliżeniu. Przy szybkościach ścinania przekraczających  $200\ 000\ \text{s}^{-1}$  odnotowano wzrost lepkości dynamicznej dla oleju po 336 godzinach starzenia.

Dla badanych próbek oleju rzepakowego wyznaczono współczynnik konsystencji oraz wskaźnik płynięcia na podstawie logarytmicznej postaci modelu potęgowego Ostwalda-de Waele'a. Otrzymane wartości parametrów reologicznych, współczynników determinacji oraz średnich absolutnych błędów procentowych zestawiono w tabeli 35, natomiast wykresy dopasowania regresji liniowej przedstawiono na rysunku 41

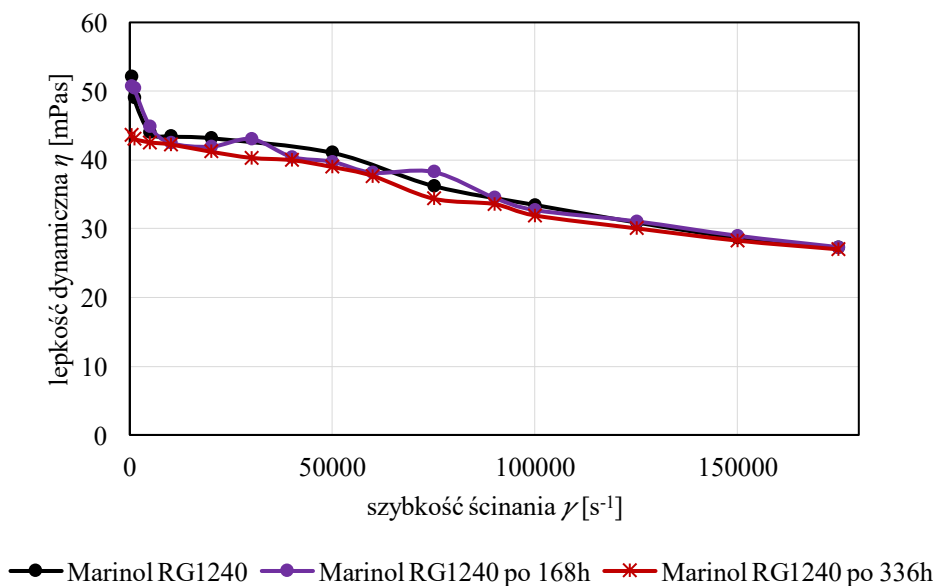
Tabela 35. Wyznaczone współczynniki konsystencji, wskaźniki płynięcia, współczynniki determinacji oraz średnie absolutne błędy procentowe dla starzonego oleju rzepakowego

Nazwa oleju	Współczynnik konsystencji $m$ [ $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ]	Wskaźnik płynięcia $n$ [-]	Współczynnik determinacji $R^2$	Średni absolutny błąd procentowy MAPE
Olej rzepakowy	0,0231	0,9609	0,9997	2,76
Olej rzepakowy po 168h	0,0391	0,9495	0,9936	8,78
Olej rzepakowy po 336 h	0,0242	0,9677	0,9983	4,42

Na podstawie danych zawartych w tabeli 35 stwierdzono wzrost wartości współczynnika konsystencji po 168 godzinach starzenia w porównaniu z olejem świeżym oraz jego obniżenie po 336 godzinach starzenia. Wartości wskaźnika płynięcia zmieniają się wraz z czasem starzenia. Współczynniki determinacji  $R^2$  dla wszystkich próbek przyjmują wartości powyżej 0,99. Wartość średniego absolutnego błędu procentowego MAPE wzrasta po 168 godzinach starzenia, natomiast po 336 godzinach ulega obniżeniu.

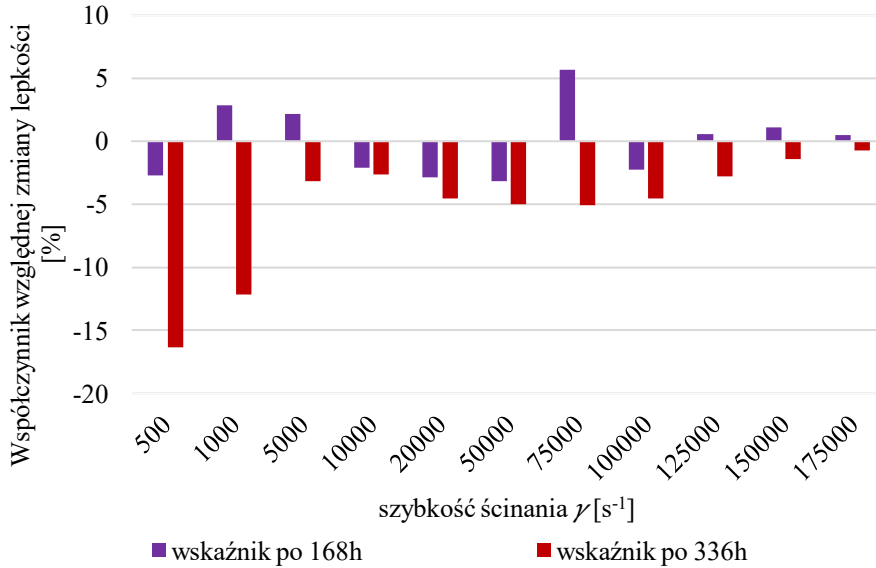


Rys. 41. Logarytmiczny wykres zależności naprężeń ścinających od szybkości ścinania oleju rzepakowego świeżego oraz starzonego; linie wykropkowane przedstawiają dopasowanie modelu Ostwalda–de Waele’a



Rys. 42. Wykres zmian lepkości dynamicznej oleju Marinol RG 1240 świeżego oraz starzonego w aspekcie zmian szybkości ścinania dla 60 °C

Na rysunku 42 przedstawiono wykres zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania dla świeżego oleju porównawczego Marinol RG 1240, oleju starzonego 168 oraz 336 godzin. Na słupkowym wykresie (rys. 43) zamieszczono obliczony współczynnik względnej zmiany lepkości.



Rys. 43. Wykres współczynnika względnej zmiany lepkości oleju Marinol RG 1240 świeżego oraz starzonego w aspekcie zmian szybkości ścinania

Na podstawie danych przedstawionych na rysunku 42 stwierdzono, że najwyższe wartości lepkości dynamicznej występują dla mineralnego oleju świeżego, natomiast najniższe dla oleju starzonego przez 336 godzin. Po 168 godzinach starzenia lepkość dynamiczna przyjmuje wartości zbliżone do oleju świeżego, natomiast po 336 godzinach obserwuje się jej obniżenie w całym analizowanym zakresie szybkości ścinania.

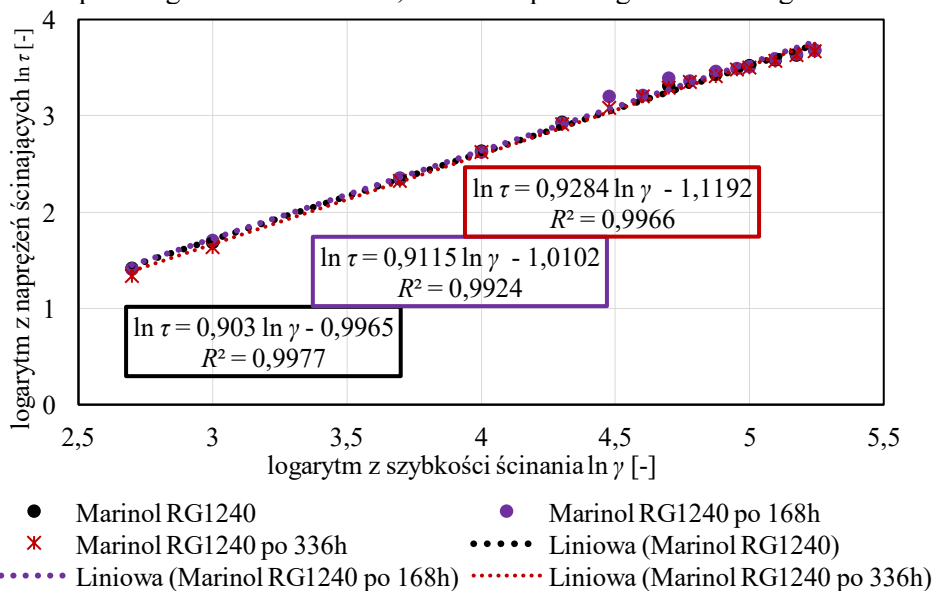
Z wykresu przedstawionego na rysunku 43 wynika, że po 168 godzinach starzenia względna zmiana lepkości dynamicznej mieści się w zakresie od 0,4 do 6 %. Po 336 godzinach starzenia względna zmiana lepkości osiąga wartości od 0,7 do 16 %, przy czym największe różnice występują w zakresie niskich szybkości ścinania ( $\dot{\gamma} \leq 1000 \text{ s}^{-1}$ ).

Dla badanych próbek oleju mineralnego wyznaczono współczynnik konsystencji oraz wskaźnik płynięcia na podstawie logarytmicznej postaci modelu potęgowego Ostwalda–de Waele’a. Otrzymane wartości parametrów reologicznych, współczynników determinacji oraz średnich absolutnych błędów procentowych zestawiono w tabeli 36, natomiast wykresy dopasowania regresji liniowej przedstawiono na rysunku 44.

Tabela 36. Wyznaczone współczynniki konsystencji, wskaźniki płynięcia, współczynniki determinacji oraz średnie absolutne błędy procentowe dla starzonego oleju mineralnego Marinol RG 1240

Nazwa oleju	Współczynnik konsystencji $m$ [Pa·s <sup><math>n</math></sup> ]	Wskaźnik płynięcia $n$ [-]	Współczynnik determinacji $R^2$	Średni absolutny błąd procentowy MAPE
Marinol RG 1240	0,1008	0,9030	0,9977	7,17
Marinol RG 1240 po 168h	0,0977	0,9115	0,9924	10,09
Marinol RG 1240 po 336 h	0,0760	0,9284	0,9966	8,38

Na podstawie danych zawartych w tabeli 36 stwierdzono systematyczny spadek wartości współczynnika konsystencji wraz z czasem starzenia. Jednocześnie odnotowano wzrost wartości wskaźnika płynięcia. Współczynniki determinacji  $R^2$  dla wszystkich analizowanych próbek przyjmują wartości powyżej 0,99. Wartość średniego absolutnego błędu procentowego MAPE wzrasta po 168 godzinach starzenia, natomiast po 336 godzinach ulega obniżeniu.



Rys. 44. Logarytmiczny wykres zależności naprężeń ścinających od szybkości ścinania oleju Marinol RG 1240 świeżego oraz starzonego; linie wykropkowane przedstawiają dopasowanie modelu Ostwalda–de Waele’a

## 7.2.5. Badanie zawartości pierwiastków śladowych

Analizę zawartości pierwiastków śladowych przeprowadzono dla próbek olejów w stanie świeżym oraz po 168 i 336 h starzenia termicznego, z wykorzystaniem spektrometru Spectroil Q100. Dla każdej próbki oleju wykonano 3–5 oznaczeń.

Wpływ czasu starzenia na zawartość pierwiastków oceniono testem ANOVA lub (w przypadku niespełnienia założeń) testem Kruskala–Wallisa. Istotność statystyczną różnic określono na poziomie  $\alpha = 0,05$ . Szczegółowe wyniki testów zamieszczono w Załączniku 1.

W tabelach 37 - 40 przedstawiono średnie wartości zawartości analizowanych pierwiastków śladowych oraz odpowiadające im wartości  $p$ -value uzyskane w analizie ANOVA lub teście Kruskala–Wallisa dla badanych olejów. Wartości  $p < 0,01$  uznano za wysoce statystycznie istotne.

Tabela 37. Średnia zawartość pierwiastków śladowych w oleju lnianym przed i po starzeniu termicznym oraz wyniki analizy statystycznej

Nazwa pierwiastka	Zawartość w oleju lnianym świeżym [ppm]	Zawartość w oleju lnianym starzonym 168 h [ppm]	Zawartość w oleju lnianym starzonym 336 h [ppm]	Nazwa zastosowanego testu	$p$ -value
Ag	0,32	0,32	0,37	Kruskala-Wallisa	$p = 0,218$
Al	0,04	1,06	0,36	ANOVA	$p < 0,001$
B	0,00	0,00	0,00		
Ba	0,00	0,00	0,00		
Ca	3,47	0,20	0,21	ANOVA	$p = 0,075$
Cd	1,08	0,97	0,98	Kruskala-Wallisa	$p = 0,694$
Cr	1,19	1,08	1,09	ANOVA	$p = 0,173$
Cu	0,00	0,00	0,00		
Fe	0,00	0,00	0,00		
K	0,04	0,18	0,19	Kruskala-Wallisa	$p = 0,034$
Mg	5,52	4,14	4,03	ANOVA	$p < 0,001$
Mn	0,00	0,00	0,00		
Mo	6,30	7,54	6,59	Kruskala-Wallisa	$p = 0,042$
Na	1,12	1,09	1,15	ANOVA	$p = 0,161$
Ni	2,33	2,41	2,39	Kruskala-Wallisa	$p = 0,447$
P	0,00	0,00	0,00		
Pb	0,00	0,00	0,00		

Si	1,15	1,18	1,36	ANOVA	$p = 0,515$
Sn	15,06	13,86	13,41	Kruskala-Wallis	$p = 0,561$
Ti	3,77	3,49	3,68	Kruskala-Wallis	$p = 0,027$
V	0,00	0,00	0,00		
Zn	0,00	0,00	0,00		

Statystycznie istotne zmiany w składzie pierwiastkowym oleju lnianego (tab.37) stwierdzono dla następujących pierwiastków:

- aluminium (Al) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p < 0,001$ ); po 168 godzinach starzenia odnotowano wzrost zawartości, natomiast po 336 godzinach jej obniżenie,
- magnezu (Mg) – analiza ANOVA ( $p < 0,001$ ) wskazała stopniowe zmniejszanie się zawartości wraz z wydłużeniem czasu starzenia,
- potasu (K) – test Kruskala–Wallisa wykazał istotne różnice ( $p = 0,034$ ), przy wzroście zawartości po 168 oraz 336 godzinach starzenia,
- molibdenu (Mo) – test Kruskala–Wallisa wykazał istotne różnice ( $p = 0,042$ ); po 168 godzinach starzenia odnotowano wzrost zawartości, a po 336 godzinach jej obniżenie,
- tytanu (Ti) – test Kruskala–Wallisa wykazał istotne różnice ( $p = 0,027$ ); po 168 godzinach starzenia odnotowano obniżenie zawartości, natomiast po 336 godzinach jej wzrost.

Należy podkreślić, że obserwowane różnice charakteryzują się bardzo niskimi wartościami bezwzględными i dotyczą stężeń rzędu pojedynczych ppm.

Dla pozostałych pierwiastków nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w zawartości, natomiast dla pierwiastków B, Ba, Cu, Fe, Mn, P, Pb, V oraz Zn zawartość wynosiła 0 ppm we wszystkich próbkach, co wskazuje na ich brak w badanym oleju lub stężenie poniżej granicy detekcji metody analitycznej. W związku z tym dla tych pierwiastków nie przeprowadzono analizy statystycznej.

Tabela 38. Średnia zawartość pierwiastków śladowych w oleju rycynowym przed i po starzeniu termicznym oraz wyniki analizy statystycznej

Nazwa pierwiastka	Zawartość w oleju rycynowym świeżym [ppm]	Zawartość w oleju rycynowym starzonym 168 h [ppm]	Zawartość w oleju rycynowym starzonym 336 h [ppm]	Nazwa zastosowanego testu	$p$ -value
Ag	0,37	0,37	0,37	Kruskala-Wallis	$p = 0,419$
Al	0,51	0,46	0,40	ANOVA	$p = 0,304$
B	0,00	0,00	0,00		

Ba	0,00	0,00	0,00		
Ca	0,68	1,05	1,03	ANOVA	<b><math>p = 0,049</math></b>
Cd	0,90	1,10	1,05	Kruskala-Wallis	<b><math>p = 0,043</math></b>
Cr	0,91	0,97	0,93	ANOVA	$p = 0,528$
Cu	0,00	0,00	0,00		
Fe	0,00	0,00	0,00		
K	0,07	0,17	0,17	Kruskala-Wallis	$p = 0,052$
Mg	3,90	3,29	3,61	ANOVA	<b><math>p = 0,022</math></b>
Mn	0,00	0,00	0,00		
Mo	6,67	6,96	6,82	ANOVA	$p = 0,355$
Na	1,19	1,11	1,05	Kruskala-Wallis	<b><math>p = 0,021</math></b>
Ni	2,30	2,36	2,36	ANOVA	$p = 0,422$
P	0,00	0,00	0,00		
Pb	0,00	0,00	0,00		
Si	1,73	1,15	1,11	ANOVA	<b><math>p &lt; 0,001</math></b>
Sn	13,90	13,49	13,93	ANOVA	$p = 0,525$
Ti	3,93	3,81	3,87	Kruskala-Wallis	$p = 0,0514$
V	0,00	0,00	0,00		
Zn	0,00	0,00	0,00		

Dla oleju rycynowego statystycznie istotne różnice w stężeniach stwierdzono dla następujących pierwiastków (tab.38):

- wapnia (Ca) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p = 0,049$ ); po 168 godzinach starzenia odnotowano wzrost zawartości, a po 336 godzinach utrzymanie jej na zbliżonym poziomie,
- kadmu (Cd) – test Kruskala–Wallisa wykazał istotne różnice ( $p = 0,043$ ); po 168 godzinach starzenia zaobserwowano niewielki wzrost zawartości, a następnie stabilizację po 336 godzinach,
- magnezu (Mg) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p = 0,022$ ); po 168 godzinach starzenia odnotowano spadek zawartości, a po 336 godzinach częściowy powrót do wartości początkowych,
- sodu (Na) – test Kruskala–Wallisa wykazał istotne różnice ( $p = 0,021$ ); wraz z wydłużeniem czasu starzenia zaobserwowano stopniowe obniżanie zawartości,

- krzemu (Si) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p < 0,001$ ); zawartość pierwiastka ulegała systematycznemu obniżeniu po 168 oraz 336 godzinach starzenia.

Dla pozostałych pierwiastków nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w zawartości, natomiast dla pierwiastków B, Ba, Cu, Fe, Mn, P, Pb, V, Zn zawartość wynosiła 0 ppm we wszystkich próbkach.

Zaobserwowane zmiany stężeń wybranych pierwiastków, mimo że statystycznie istotne, dotyczyły bardzo niskich poziomów koncentracji (rzędu  $\sim 1$  ppm).

Tabela 39. Średnia zawartość pierwiastków śladowych w oleju rzepakowym przed i po starzeniu termicznym oraz wyniki analizy statystycznej

Nazwa pierwiastka	Zawartość w oleju rzepak. świeżym [ppm]	Zawartość w oleju rzepak. starzonym 168 h [ppm]	Zawartość w oleju rzepak. starzonym 336 h [ppm]	Nazwa zastosowanego testu	$p$ -value
Ag	0,34	0,33	0,36	Kruskala-Wallis	$p = 0,058$
Al	0,08	1,13	0,19	ANOVA	<b><math>p &lt; 0,001</math></b>
B	0,00	0,00	0,00		
Ba	0,01	0,00	0,00		
Ca	1,03	0,50	0,37	ANOVA	$p = 0,059$
Cd	0,98	0,98	1,06	ANOVA	$p = 0,722$
Cr	1,12	1,08	1,08	Kruskala-Wallis	$p = 0,644$
Cu	0,00	0,00	0,00		
Fe	0,00	0,00	0,00		
K	0,04	0,21	0,18	ANOVA	<b><math>p &lt; 0,001</math></b>
Mg	4,06	4,00	3,94	ANOVA	$p = 0,805$
Mn	0,00	0,00	0,00		
Mo	6,63	7,56	6,42	ANOVA	<b><math>p &lt; 0,005</math></b>
Na	1,16	1,13	1,10	Kruskala-Wallis	$p = 0,418$
Ni	2,22	2,45	2,36	Kruskala-Wallis	$p = 0,051$
P	0,00	0,00	0,00		
Pb	0,00	0,00	0,00		
Si	6,19	1,18	1,18	Kruskala-Wallis	$p = 0,051$

Sn	14,43	14,19	13,33	Kruskala-Wallisa	$p = 0,301$
Ti	3,85	3,52	3,72	ANOVA	$p = 0,077$
V	0,00	0,00	0,00		
Zn	0,00	0,00	0,00		

W przypadku oleju rzepakowego statystycznie istotne różnice w stężeniach stwierdzono wyłącznie dla trzech pierwiastków (tab.39):

- aluminium (Al) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p < 0,001$ ) po 168 godzinach starzenia odnotowano wzrost zawartości, a po 336 godzinach jej obniżenie,
- potasu (K) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p < 0,001$ ); po 168 godzinach starzenia zaobserwowano wzrost zawartości, a po 336 godzinach niewielki spadek,
- molibdenu (Mo) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p < 0,005$ ); po 168 godzinach starzenia odnotowano wzrost zawartości, a po 336 godzinach jej obniżenie.

Dodatkowo warto zwrócić uwagę na zmiany w zawartości krzemu. Wyniki testu Kruskala-Wallisa wykazały  $p = 0,051$ , wskazującą na różnice na granicy istotności statystycznej. Zawartość krzemu uległa wyraźnemu obniżeniu po 168 godzinach starzenia, a następnie stabilizacji po 336 godzinach, co sugeruje stabilizację tego parametru w dalszym etapie procesu.

Dla pozostałych pierwiastków nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w zawartości, natomiast dla pierwiastków B, Ba, Cu, Fe, Mn, P, Pb, V oraz Zn zawartość wynosiła 0 ppm we wszystkich analizowanych próbkach.

Zaobserwowane zmiany stężeń wybranych pierwiastków, mimo że w części przypadków statystycznie istotne, dotyczyły bardzo niskich poziomów koncentracji (rzędu  $\sim 1$  ppm). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zastosowana temperatura 100 °C nie powoduje istotnych zmian w składzie pierwiastkowym oleju rzepakowego w warunkach wyłącznego starzenia termicznego.

Tabela 40. Średnia zawartość pierwiastków śladowych w oleju Marinol RG 1240 przed i po starzeniu termicznym oraz wyniki analizy statystycznej

Nazwa pierwiastka	Zawartość w Marinol świeżym [ppm]	Zawartość w Marinol starzonym 168 h [ppm]	Zawartość w Marinol starzonym 336 h [ppm]	Nazwa zastosowanego testu	$p$ -value
Ag	0,32	0,32	0,31	Kruskala-Wallisa	$p = 0,263$
Al	2,02	2,74	2,71	ANOVA	$p < 0,001$

B	1,53	1,47	1,43	ANOVA	<b><math>p = 0,034</math></b>
Ba	0,48	0,51	0,51	Kruskala-Wallis	$p = 0,217$
Ca	4633,29	5005,67	4784,00	ANOVA	<b><math>p = 0,004</math></b>
Cd	0,84	0,90	0,88	ANOVA	$p = 0,353$
Cr	1,39	1,25	1,25	Kruskala-Wallis	<b><math>p = 0,011</math></b>
Cu	0,00	0,00	0,00		
Fe	0,87	0,72	0,55	Kruskala-Wallis	<b><math>p = 0,021</math></b>
K	1,01	1,28	0,99	Kruskala-Wallis	$p = 0,481$
Mg	19,94	19,15	18,96	ANOVA	<b><math>p = 0,016</math></b>
Mn	0,56	0,47	0,43	Kruskala-Wallis	$p = 0,332$
Mo	10,24	16,33	12,08	ANOVA	<b><math>p &lt; 0,001</math></b>
Na	3,41	3,36	3,19	ANOVA	$p = 0,114$
Ni	2,18	2,44	2,37	ANOVA	<b><math>p &lt; 0,001</math></b>
P	281,21	343,62	326,61	ANOVA	<b><math>p = 0,022</math></b>
Pb	0,00	0,00	0,00		
Si	13,28	12,00	11,61	Kruskala-Wallis	<b><math>p = 0,007</math></b>
Sn	8,34	8,80	8,27	Kruskala-Wallis	$p = 0,353$
Ti	4,13	4,02	3,99	ANOVA	<b><math>p = 0,034</math></b>
V	1,19	1,33	1,08	ANOVA	$p = 0,162$
Zn	350,54	375,52	393,05	Kruskala-Wallis	<b><math>p = 0,01</math></b>

Dla komercyjnego oleju mineralnego w pierwszej kolejności zwrócono uwagę na statystyczne różnice w stężeniach pierwiastków związanych z dodatkami uszlachetniającymi, gdzie stwierdzono zmiany dla (tab.40):

- wapnia (Ca) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p = 0,004$ ); po 168 godzinach starzenia odnotowano wzrost zawartości, a po 336 godzinach jej obniżenie,
- boru (B) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p = 0,034$ ); wraz z wydłużeniem czasu starzenia zaobserwowano niewielki, stopniowy spadek zawartości,

- magnezu (Mg) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p = 0,016$ ); zawartość pierwiastka ulegała stopniowemu obniżeniu po 168 oraz 336 godzinach starzenia,
- molibdenu (Mo) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p < 0,001$ ); po 168 godzinach starzenia odnotowano wzrost zawartości, a po 336 godzinach jej stabilizację,
- fosforu (P) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p = 0,022$ ); po 168 godzinach starzenia zaobserwowano wzrost zawartości, a po 336 godzinach jej obniżenie,
- cynku (Zn) – test Kruskala–Wallisa wykazał istotne różnice ( $p = 0,01$ ); wraz z wydłużeniem czasu starzenia odnotowano stopniowy wzrost zawartości.

Statystycznie istotne różnice ( $p < 0,05$ ) stwierdzono również dla następujących pierwiastków:

- aluminium (Al) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p < 0,001$ ); po 168 godzinach starzenia odnotowano wzrost zawartości, a następnie jej stabilizację,
- chromu (Cr) – test Kruskala–Wallisa wykazał istotne różnice ( $p = 0,012$ ); po 168 godzinach starzenia zaobserwowano niewielkie obniżenie zawartości i jej stabilizację po 336 godzinach,
- żelaza (Fe) – test Kruskala–Wallisa wykazał istotne różnice ( $p = 0,021$ ); wraz z czasem starzenia odnotowano stopniowe obniżanie zawartości,
- niklu (Ni) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p < 0,001$ ); po 168 godzinach starzenia zaobserwowano wzrost zawartości, a następnie jej stabilizację,
- tytanu (Ti) – analiza ANOVA wykazała istotność statystyczną ( $p = 0,034$ ); wraz z czasem starzenia odnotowano stopniowe obniżanie zawartości,
- krzemu (Si) – test Kruskala–Wallisa wykazał istotne różnice ( $p = 0,007$ ); zawartość pierwiastka ulegała stopniowemu obniżeniu w trakcie starzenia.

Dla pierwiastków Cu, Pb oraz V zawartość we wszystkich próbkach wynosiła 0 ppm, co wskazuje na brak wykrywalnych zmian ich stężenia.

Zaobserwowane zmiany zawartości wybranych pierwiastków, mimo że w wielu przypadkach statystycznie istotne, dotyczyły niskich poziomów koncentracji. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że proces starzenia termicznego w temperaturze 100 °C powoduje jedynie umiarkowane zmiany w składzie pierwiastkowym komercyjnego oleju mineralnego.

### 7.3. BADANIE WPLYWU OLEJÓW NA WYBRANE METALE

Jak wskazano w podrozdziale 6.8, badania wpływu starzenia olejów w obecności metali przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie zastosowano jednoczesną ekspozycję zestawu składającego się z jedenastu różnych płytek metalowych. W drugim etapie analizowano oddzielnie wpływ trzech wybranych metali, tj. żeliwa, miedzi oraz stali ocynkowanej.

Ocenę wpływu obecności metali przeprowadzono na podstawie dwóch rodzajów analiz:

- pomiaru masy próbek – każdą płytkę metalową ważono przed rozpoczęciem oraz po zakończeniu procesu starzenia,
- analizy zawartości pierwiastków śladowych – stężenie pierwiastków śladowych w olejach oznaczono metodą spektrometrii emisji optycznej z wykorzystaniem aparatu Spectroil Q100.

### 7.3.1. Etap 1 – Starzenie termiczne olejów w obecności wybranych metali

Przed podgrzewaniem próbek oleju wszystkie metalowe płytki (aluminium, miedź, brąz, nikiel, stal niskowęglowa, stal ocynkowana, stal nierdzewna, cynk, chrom, ołów) oraz kolby zostały zważone przy użyciu wagi PS 1000.3Y.



Rys. 45. Kolby wypełnione metalowymi płytkami i badanymi olejami (od lewej olej rzepakowy, olej lniany, olej rycynowy, Marinol RG 1240) – przed podgrzaniem. Opracowanie własne

Na rysunku 45 przedstawiono kolby wypełnione (od lewej): olejem rzepakowym, olejem lnianym, olejem rycynowym oraz olejem mineralnym Marinol RG 1240. Olej rzepakowy ważył przed testem 556,42 g, a po teście 545,122 g, co oznacza największą utratę masy spośród wszystkich próbek – wynoszącą 11,298 g. Najmniejszą utratę masy (7,453 g) odnotowano w przypadku oleju mineralnego, którego masa przed testem wynosiła 547,83 g, a po teście 540,377 g. Olej lniany stracił 8,064 g, natomiast olej rycynowy – 9,465 g.

Masę metalowych płytek oraz kolb zestawiono w tabeli 41. Wartości masy płytek, które uległy zmianie po teście, zostały wyróżnione w tabeli kolorem szarym.

Tabela 41. Masa metalowych płytek przed oraz po przeprowadzeniu eksperymentu

Materiał	Olej lniany		Olej rycynowy		Olej rzepakowy		Marinol RG 1240	
	masa przed [g]	masa po [g]	masa przed [g]	masa po [g]	masa przed [g]	masa po [g]	masa przed [g]	masa po [g]
Aluminium	1,502	1,502	1,532	1,532	1,523	1,523	1,538	1,538
Mosiądz	3,084	3,084	3,388	3,384	3,139	3,139	3,363	3,359
Miedź	3,459	3,459	3,546	3,546	3,542	3,542	3,508	3,508
Brąz	2,703	2,703	2,722	2,722	2,762	2,762	2,775	2,775
Nikiel	3,812	3,812	3,826	3,826	3,989	3,989	3,865	3,865
Stal nisko-węglowa	3,958	3,863	4,035	4,035	3,975	3,975	4,033	4,033
Stal ocynkowana	3,884	3,795	3,861	3,861	3,871	3,871	3,891	3,891
Stal nierdzewna	1,895	1,895	1,912	1,912	1,952	1,952	1,977	1,977
Cynk	2,354	2,317	2,473	2,469	2,380	2,380	2,580	2,580
Chrom	3,876	3,876	3,974	3,974	3,941	3,941	3,989	3,989
Ołów	6,848	6,826	6,259	6,252	6,684	6,684	6,364	6,364
Waga kolby z płytkami	571,6 4	563,57 6	573,4 6	563,99 5	556,4 2	545,12 2	547,8 3	540,37 7

Dla oleju rzepakowego nie zaobserwowano ubytku masy żadnej z płytek metalowych. W przypadku oleju rycynowego oraz komercyjnego oleju Marinol RG 1240 odnotowano spadek masy mosiądzu – w obu przypadkach wynoszący 0,004 g. Dodatkowo, w oleju rycynowym zarejestrowano ubytek masy dla cynku (0,004 g) oraz ołowiu (0,007 g). Największe zmiany wystąpiły w kolbie zawierającej olej lniany. Zarejestrowano w niej spadek masy dla stali niskowęglowej (0,095 g), stali ocynkowanej (0,089 g), cynku (0,037 g) oraz ołowiu (0,022 g).

W dalszej kolejności przeprowadzono oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych przy użyciu spektrometru emisji optycznej Spectroil Q100. Wszystkie wyniki pomiarów zostały zamieszczone w załączniku 2, natomiast w treści rozprawy omówiono wyłącznie te pierwiastki, dla których stwierdzono zmiany stężeń w wyniku kontaktu oleju z metalami. Uzyskane wyniki zostały uśrednione, z odrzuceniem wartości odstających na podstawie testu Q-Dixona, a następnie porównane z zawartością pierwiastków śladowych oznaczoną w oleju świeżym oraz w oleju starzonym termicznie, ale bez kontaktu z metalami.

W tabeli 42 przedstawiono porównanie zawartości pierwiastków śladowych w olejach świeżych, starzonych termicznie przez 168 h oraz starzonych termicznie w obecności zestawu jedenastu metali, wraz z różnicą stężeń pomiędzy olejem starzonym bez i z kontaktem z metalami.

Tabela 42. Porównanie zawartości pierwiastków śladowych w olejach świeżych oraz starzonych z/bez kontaktu z metalami

Nazwa pierwiastka	Olej w stanie świeżym	Olej starzony termicznie 168 h [ppm]	Olej starzony termicznie 168 h w obecności 11 metali [ppm]	Różnica między olejem starzonym termicznie i starzonym w obecności metali [ppm]
Olej lniany				
Al	0,04	1,06	0,32	-0,74
Cr	1,19	1,08	1,19	0,11
Cu	0,00	0,00	0,65	0,65
Fe	0,00	0,00	13,24	13,24
Ni	2,33	2,41	2,23	-0,18
Pb	0,00	0,00	26,28	26,28
Sn	15,06	13,86	14,57	0,71
Zn	0,00	0,00	367,97	367,97
Olej rycynowy				
Al	0,51	0,46	0,54	0,08
Cr	0,91	0,97	0,95	-0,02
Cu	0,00	0,00	0,17	0,17
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	2,30	2,36	2,25	-0,11
Pb	0,00	0,00	1,84	1,84
Sn	13,90	13,49	13,56	0,07
Zn	0,00	0,00	10,93	10,93
Olej rzepakowy				
Al	0,08	1,13	0,21	-0,92
Cr	1,12	1,08	1,13	0,05
Cu	0,00	0,00	0,62	0,62
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	2,22	2,45	2,24	-0,21
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00

Sn	14,43	14,19	14,63	0,44
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00
Marinol RG 1240				
Al	2,02	2,74	1,98	-0,76
Cr	1,39	1,25	1,35	0,10
Cu	0,00	0,00	13,64	13,64
Fe	0,87	0,72	1,05	0,33
Ni	2,18	2,44	2,25	-0,19
Pb	0,00	0,00	1,65	1,65
Sn	8,34	8,80	7,73	-1,07
Zn	350,54	375,52	400,55	25,03

W oleju lnianym po starzeniu w obecności metali odnotowano wzrost zawartości żelaza do 13,24 ppm, ołowiu do 26,28 ppm oraz cynku do 367,97 ppm w porównaniu z olejem starzonym termicznie bez kontaktu z metalami. Zarejestrowano również wzrost stężenia miedzi (0,65 ppm) oraz niewielkie zmiany zawartości cyny, chromu, niklu i aluminium (tab.42).

W oleju rycynowym po starzeniu w obecności metali odnotowano wzrost zawartości ołowiu do 1,84 ppm oraz cynku do 10,93 ppm. Zmiany pozostałych pierwiastków, w tym aluminium, chromu, niklu i cyny, miały niewielki zakres. Nie stwierdzono zmian zawartości żelaza.

W przypadku oleju rzepakowego po starzeniu w obecności metali zarejestrowano wzrost zawartości miedzi do 0,62 ppm oraz cyny do 14,63 ppm, przy jednoczesnym obniżeniu stężenia aluminium o 0,92 ppm w porównaniu z olejem starzonym bez kontaktu z metalami. Nie odnotowano zmian zawartości żelaza, ołowiu ani cynku.

W oleju mineralnym Marinol RG 1240 po starzeniu w obecności metali odnotowano wzrost zawartości miedzi do 13,64 ppm oraz cynku do 400,55 ppm. Zarejestrowano również niewielkie zmiany stężeń żelaza, ołowiu, chromu, niklu oraz cyny w porównaniu z olejem starzonym termicznie bez kontaktu z metalami.

Zaobserwowane różnice potwierdzają istotny wpływ rodzaju oleju na przebieg oddziaływań metal-olej, w szczególności w kontekście skłonności do migracji pierwiastków metalicznych w warunkach podwyższonej temperatury.

### **7.3.2. Etap 2 – Starzenie termiczne olejów w obecności żeliwa, miedzi oraz stali ocynkowanej**

W drugim etapie badań każdy z metali był stosowany oddzielnie. Do badań wybrano żeliwo, miedź oraz stal ocynkowaną. Przed rozpoczęciem procesu starzenia termicznego wszystkie płytki metalowe zostały zważone na wadze PS 1000.3Y. Masę płytek oznaczono ponownie po zakończeniu eksperymentu. Uzyskane wyniki oraz obliczone procentowe zmiany masy zestawiono

w tabeli 43, a przypadki, w których stwierdzono zmianę masy, oznaczono kolorem szarym.

Tabela 43. Masa metalowych płytek przed oraz po przeprowadzeniu eksperymentu

Materiał	Olej lniany		Olej rycynowy		Olej rzepakowy		Marinol RG 1240	
	masa przed [g]	masa po [g]	masa przed [g]	masa po [g]	masa przed [g]	masa po [g]	masa przed [g]	masa po [g]
Żeliwo	23,451	23,451	20,766	20,766	25,872	25,872	24,553	24,556
Zmiana masy [%]	brak		brak		brak		0,012	
Miedź	7,906	7,906	7,937	7,937	7,907	7,907	7,932	7,932
Zmiana masy [%]	brak		brak		brak		brak	
Stal ocynkowana	3,81	3,789	3,753	3,753	3,774	3,774	3,810	3,811
Zmiana masy [%]	-0,551		brak		brak		0,026	

Dla płytek żeliwnych nie odnotowano zmian masy w olejach lnianym, rycynowym ani rzepakowym. W przypadku oleju mineralnego Marinol RG 1240 masa płytki żeliwnej wzrosła z 24,553 g do 24,556 g, co odpowiada zmianie o 0,012 %.

W przypadku płytek miedzianych nie stwierdzono zmian masy w żadnym z badanych olejów. Zarówno przed, jak i po starzeniu termicznym masa płytek pozostawała niezmienną.

Największe zmiany masy odnotowano dla płytek wykonanych ze stali ocynkowanej. W oleju lnianym masa płytki zmniejszyła się z 3,810 g do 3,789 g, co odpowiada ubytkowi 0,551 %. W oleju mineralnym Marinol RG 1240 masa płytki wzrosła z 3,810 g do 3,811 g, co odpowiada zmianie o 0,026 %. W olejach rycynowym i rzepakowym nie stwierdzono zmian masy płytek ocynkowanych (tab.43).

W kolejnym etapie badań oznaczono zawartość pierwiastków śladowych w olejach poddanych starzeniu w obecności płytek metalowych wykonanych z żeliwa, miedzi oraz stali ocynkowanej. Pełne wyniki oznaczeń dla 22 pierwiastków zostały przedstawione w załączniku 3. W treści rozprawy ograniczono prezentację wyników do pierwiastków Cu, Fe oraz Zn, które stanowią dominujące składniki metaliczne zastosowanych materiałów oraz najbardziej reprezentatywne wskaźniki oddziaływania oleju z powierzchniami żeliwnymi, miedzianymi i ocynkowanymi. W tabeli 44 zestawiono zawartość żelaza, miedzi oraz cynku w olejach: świeżym, starzonym termicznie przez 168 godzin oraz starzonym 168 godzin w obecności wspomnianych 3 metali.

Tabela 44. Zawartość miedzi, żelaza i cynku w olejach po starzeniu termicznym (168 h) bez i z udziałem metali: żeliwa, miedzi oraz stali ocynkowanej

Nazwa pierwiastka	Olej w stanie świeżym	Olej starzony termicznie 168 h [ppm]	Olej starzony termicznie 168 h w obecności żeliwa [ppm]	Olej starzony termicznie 168 h w obecności miedzi [ppm]	Olej starzony termicznie 168 h w obecności stali ocynkowanej [ppm]
Olej lniany					
Cu	0,00	0,00	0,00	3,83	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	67,75
Olej rycynowy					
Cu	0,00	0,00	0,00	1,91	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Olej rzepakowy					
Cu	0,00	0,00	0,00	8,90	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Marinol RG 1240					
Cu	0,00	0,00	0,00	7,40	0,00
Fe	0,87	0,72	0,54	0,60	0,87
Zn	350,54	375,52	369,44	350,58	404,70

W próbkach olejów starzonych w obecności płytki żeliwnej nie stwierdzono obecności żelaza w olejach lnianym, rycynowym ani rzepakowym. W oleju mineralnym Marinol RG 1240 zawartość Fe wynosiła 0,87 ppm w stanie świeżym, 0,72 ppm po starzeniu termicznym oraz 0,54 ppm po starzeniu w obecności żeliwa.

W próbkach starzonych w obecności płytek miedzianych odnotowano obecność miedzi we wszystkich badanych olejach. Zawartość Cu wynosiła odpowiednio: 3,83 ppm w oleju lnianym; 1,91 ppm w oleju rycynowym; 8,90 ppm w oleju rzepakowym oraz 7,40 ppm w oleju mineralnym. W olejach świeżych oraz starzonych termicznie bez kontaktu z metalem miedź nie była wykrywana.

W próbkach starzonych w obecności płytki ocynkowanej zmiany składu pierwiastkowego dotyczyły wyłącznie cynku. W oleju lnianym zawartość Zn wyniosła 67,75 ppm, podczas gdy w oleju świeżym oraz starzonym bez kontaktu z metalem cynk nie był wykrywany. W olejach rycynowym i rzepakowym cynk

nie został wykryty. W oleju mineralnym Marinol RG 1240 zawartość Zn wzrosła z 350,54 ppm w stanie świeżym do 404,70 ppm po starzeniu w obecności płytki ocynkowanej.

#### 7.4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I KRYTERIA WYBORU OLEJÓW DO DALSZYCH BADAŃ

Ze względu na szeroki zakres przeprowadzonych badań, obejmujących charakterystykę olejów w stanie świeżym oraz ocenę zmian ich właściwości fizykochemicznych w wyniku starzenia termicznego, zarówno bez udziału, jak i w obecności wybranych metali, wykonano syntetyczne zestawienie uzyskanych wyników. W celu umożliwienia jednoczesnej analizy wielu parametrów oraz porównania ogólnej stabilności właściwości fizykochemicznych badanych olejów zastosowano zestawienie parametrów porównawczych oraz ich prezentację w formie wykresu radarowego.

Wyniki badań przedstawiono w postaci zestawu parametrów charakteryzujących właściwości fizykochemiczne i reologiczne olejów w stanie świeżym oraz po procesie starzenia termicznego, również w obecności metali. Parametry zestawione w tabeli 45 obejmują zarówno wartości bezwzględne (m.in. lepkość kinematyczną w temperaturze 100 °C i temperaturę zapłonu), jak i zmiany wybranych wielkości w odniesieniu do stanu początkowego, takich jak zmiana masy oleju, współczynnika konsystencji oraz wskaźnika płynięcia. Dodatkowo uwzględniono jakościową ocenę wpływu starzenia termicznego na zawartość pierwiastków śladowych, a także ilościową ocenę skłonności olejów do migracji pierwiastków metalicznych podczas starzenia w kontakcie z metalami. W tym celu wprowadzono wskaźnik skłonności do migracji pierwiastków śladowych, oparty na sumarycznych zmianach stężeń pierwiastków oznaczonych metodą spektrometrii emisji optycznej.

Wskaźnik ten zdefiniowano jako sumę bezwzględnych różnic stężeń pierwiastków pomiędzy olejem starzonym termicznie bez kontaktu z metalami a olejem starzonym w obecności jedenastu metali. Do obliczeń uwzględniono wszystkie oznaczone pierwiastki, dla których stwierdzono różnice stężeń.

$$W_M = \sum_{i=1}^n |C_{i,168h+M} - C_{i,168h}| \quad (26)$$

gdzie:

$W_M$  – wskaźnik migracji pierwiastków śladowych [ppm],

$C_{i,168h+M}$  – stężenie  $i$ -tego pierwiastka w oleju starzonym 168 h w obecności metali [ppm],

$C_{i,168h}$  – stężenie  $i$ -tego pierwiastka w oleju starzonym przez 168 h bez kontaktu z metalami [ppm],

$n$  - liczba analizowanych pierwiastków

Tabela 45. Parametry porównawcze olejów bazowych stanowiące podstawę doboru olejów do dalszych badań

Parametr	Olej lniany	Olej rycynowy	Olej rzepakowy	Marinol RG 1240
Zmiana masy oleju po 336 h [%]	0,057	-0,274	0,059	-0,305
Zmiana lepkości kinematycznej w 40 °C [%] (zmiana po 336 h)	15,396	15,323	13,738	-0,205
Lepkość kinematyczna w 100 °C [mm <sup>2</sup> /s] po 336 h	7,611	20,52	8,649	14,53
Wskaźnik lepkości po 336 h	231	88	202	98
Temperatura zapłonu po 336 h [°C]	210,1	245,1	235,6	238
Zmiana współczynnik konsystencji m po 336 h [Pa·sn]	0,0447	-0,0046	0,0011	-0,0248
Zmiana wskaźnika płynięcia n po 336 h	-0,0411	0,0086	0,0068	0,0254
Wpływ starzenia termiczne na zawartość pierwiastków śladowych	Brak istotnego wpływu	Brak istotnego wpływu	Brak istotnego wpływu	Brak istotnego wpływu
Wskaźnik migracji pierwiastków śladowych [ppm]	417,54	15,37	4,80	262,06

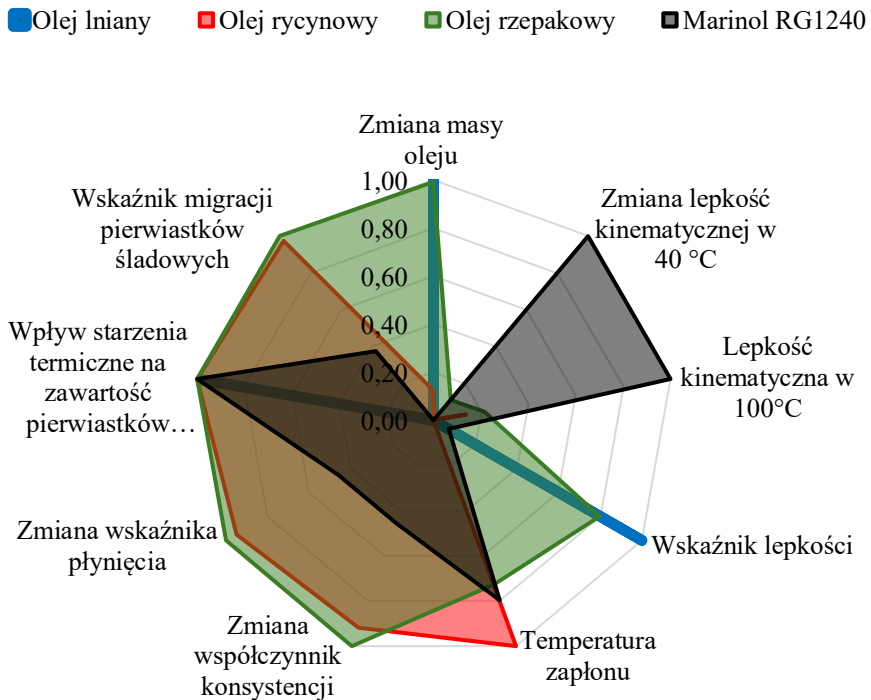
Parametry uwzględnione w tabeli 45 dobrano z uwzględnieniem ich znaczenia dla stabilności eksploatacyjnej olejów oraz zgodności z wymaganiami normatywnymi. Oceniano m.in. zmianę masy oleju po 336 h starzenia termicznego, zmianę lepkości kinematycznej w temperaturze 40 °C, wartość lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C po starzeniu, wskaźnik lepkości, temperaturę zapłonu, a także zmiany parametrów reologicznych opisanych współczynnikiem konsystencji oraz wskaźnikiem płynięcia. Dla każdego z parametrów preferowane były możliwie najmniejsze zmiany w stosunku do stanu świeżego lub wartości spełniające przyjęte wymagania jakościowe, w szczególności odnoszące się do klasy lepkości SAE 40 (tab.18).

W celu umożliwienia bezpośredniego porównania właściwości olejów przedstawionych w tabeli 45, wszystkie parametry zostały poddane normalizacji do wspólnego przedziału wartości (0; 1). Zabieg ten pozwala na zebranie w jednym zestawieniu danych o różnej skali oraz jednostkach miary. Proces normalizacji przeprowadzono zgodnie z równaniami (10) oraz (11). Tabela z wartościami znormalizowanymi została przedstawiona w załączniku 4.

Na podstawie znormalizowanych wartości opracowano wykres radarowy (Rys. 46), który umożliwia syntetyczną, graficzną ocenę zachowania właściwości fizykochemicznych olejów po procesie starzenia termicznego. Wykres radarowy pełni w niniejszej analizie funkcję narzędzia porównawczego, o charakterze

wizualnym, pozwalając na szybkie porównanie zakresu zmian poszczególnych parametrów dla badanych olejów.

Ilościowej oceny ogólnej stabilności właściwości olejów dokonano na podstawie średniej arytmetycznej znormalizowanych wartości analizowanych parametrów. Wyższa wartość średniej świadczy o lepszym zachowaniu właściwości fizykochemicznych oleju w warunkach długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury oraz kontaktu z metalami. Należy podkreślić, że zarówno analiza graficzna, jak i miara ilościowa, powinny być interpretowane z uwzględnieniem znaczenia poszczególnych parametrów w kontekście dalszych badań aplikacyjnych. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do doboru komponentów olejowych z punktu widzenia ich przydatności w układzie smarowania silnika średnioobrotowego, gdzie kluczowe znaczenie ma stabilność lepkości, odporność na degradację termiczną oraz ograniczona interakcja z materiałami konstrukcyjnymi.



Rys. 46. Wykres radarowy - ocena wpływu starzenia termicznego na wybrane parametry badanych olejów

Najwyższą wartość średniej uzyskał olej rzepakowy (0,760), co wskazuje na jego najbardziej zrównoważony i stabilny profil właściwości po procesie

starzenia. Olej ten charakteryzował się relatywnie niewielkimi zmianami większości analizowanych parametrów oraz wysoką odpornością na degradację termiczną i oddziaływanie metali, w tym niską skłonnością do migracji pierwiastków metalicznych. Głównym ograniczeniem oleju rzepakowego była jednak zmienność lepkości, która ulegała istotnym zmianom w wyniku procesu starzenia termicznego.

Na kolejnych miejscach w klasyfikacji znalazły się olej mineralny Marinol RG 1240 (0,573) oraz olej rycynowy (0,568), które również wykazały dobrą ogólną stabilność właściwości. W przypadku oleju mineralnego odnotowano większe zmiany parametrów reologicznych, jednak jego lepkość, pomimo oddziaływania podwyższonej temperatury, pozostała stabilna. Olej rycynowy charakteryzował się korzystnym profilem stabilności parametrów, w szczególności niską skłonnością do migracji pierwiastków metalicznych, co pozytywnie wpłynęło na jego końcową ocenę.

Najniższą ocenę uzyskał olej lniany (0,333), co było wynikiem znacznych zmian parametrów lepkościowych i reologicznych, a także wysokiej podatności na migrację pierwiastków metalicznych. Szczególnie istotny był wzrost zawartości cynku, żelaza, ołowiu w oleju starzonym w obecności metali, co jednoznacznie wskazuje na niekorzystne oddziaływanie tego oleju w warunkach kontaktu z metalami.

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że parametrami najbardziej wrażliwymi na proces starzenia były zmiana lepkości kinematycznej w temperaturze 40 °C oraz zmiany parametrów reologicznych, tj. współczynnika konsystencji i wskaźnika płynięcia. Zastosowana metoda prezentacji wyników umożliwiła szybką identyfikację olejów wykazujących najwyższą odporność na procesy starzeniowe.

Uwzględniając uzyskane wyniki oraz niską ocenę końcową, zdecydowano o wykluczeniu oleju lnianego z dalszego etapu badań nad tworzeniem mieszanin mineralno-roślinnych przeznaczonych do smarowania silników okrętowych. W związku z tym do dalszych badań wytypowano olej rzepakowy oraz olej rycynowy, jako oleje roślinne wykazujące najbardziej korzystny kompromis pomiędzy stabilnością właściwości fizykochemicznych, odpornością na starzenie termiczne oraz potencjałem do modyfikacji właściwości oleju mineralnego.

Wybrane oleje roślinne stanowiły podstawę do opracowania planu eksperymentu dla mieszanin mineralno-roślinnych, którego założenia, przebieg badań oraz metody modelowania przedstawiono w kolejnym rozdziale.

## 7.5. MIESZANINY MINERALNO-ROŚLINNE

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących oceny właściwości mieszanin mineralno-roślinnych. Badania miały na celu ilościową ocenę wpływu składu mieszanin na ich właściwości fizykochemiczne istotne z punktu widzenia zastosowań w smarowaniu silników okrętowych.

W celu zapewnienia wysokiej wartości poznawczej badań zastosowano plan sympleksowo-centroidowy z ograniczeniami. Zastosowanie takiego planu jest uzasadnione w badaniach mieszanin olejowych, ponieważ umożliwia ilościowy opis zarówno wpływu poszczególnych składników, jak i ich wzajemnych interakcji przy zachowaniu warunku stałej sumy udziałów. Plan uwzględnia punkty odpowiadające wierzchołkom przestrzeni eksperymentalnej, punktom środkowym krawędzi oraz ogólnemu środkowi ciężkości ograniczonego obszaru

Na podstawie wcześniejszych własnych badań [9,10], a także w oparciu o analizę literatury dotyczącej dodatków olejów roślinnych do komercyjnych olejów mineralnych [15,19–21,26,30,119,121,122] ustalono, że całkowity udział komponentu roślinnego w mieszaninie z olejem mineralnym będzie wynosił od 10 % do 30 % objętościowo. Ze względu na bardzo wysoką lepkość oleju rycynowego w niskich temperaturach, mogącą niekorzystnie wpływać na rozruch i pracę silnika, a także jego niski wskaźnik lepkości ( $VI = 91$ ), udział tego komponentu ograniczono do maksymalnie 10 %. W związku z powyższym w tabeli 46 przedstawiono szczegółowe ograniczenia zastosowane podczas projektowania mieszanin.

Tabela 46. Przyjęte granice udziału olejów roślinnych i oleju mineralnego w mieszaninach

Nazwa oleju	Granica dolna	Granica górna
Olej rycynowy	5 %	10 %
Olej rzepakowy	5 %	20 %
Marinol RG 1240	70 %	90 %

Dla ograniczeń przedstawionych w tabeli 46, w programie Statistica opracowano plan eksperymentalny typu sympleksowo-centroidowego z ograniczeniami (tab.47), obejmujący cztery wierzchołki (V), cztery jednowymiarowe środki ciężkości (C(1)) oraz jeden dwuwymiarowy środek ciężkości (C(2)). Dodatkowo, w celu weryfikacji trafności oraz możliwości prognostycznych opracowanych modeli matematycznych, zaplanowano trzy mieszaniny weryfikacyjne, których skład nie był uwzględniony w etapie modelowania. Skład wszystkich próbek – zarówno eksperymentalnych, jak i weryfikacyjnych – przedstawiono w tabeli 47.

Tabela 47. Skład mieszanin mineralno-roślinnych opracowanych w planie sympleksowo-centroidowym z ograniczeniami oraz mieszanin weryfikacyjnych

l.p.	Nazwa mieszaniny	Olej rycynowy	Olej rzepakowy	Marinol RG 1240
1 V	mieszanina 1	5 %	5 %	90 %
2 V	mieszanina 2	10 %	5 %	85 %
3 V	mieszanina 3	5 %	20 %	75 %
4 V	mieszanina 4	10 %	20 %	70 %
5 C(1)	mieszanina 5	5 %	12,5 %	82,5 %
6 C(1)	mieszanina 6	10 %	12,5 %	77,5 %
7 C(1)	mieszanina 7	7,5 %	5 %	87,5 %
8 C(1)	mieszanina 8	7,5 %	20 %	72,5 %
9 C(2)	mieszanina 9	7,5 %	12,5 %	80 %
10	mieszanina weryfikacyjna 1	6 %	10 %	84 %
11	mieszanina weryfikacyjna 2	8 %	18 %	74 %
12	mieszanina weryfikacyjna 3	9 %	7 %	84 %

Zaprojektowany plan eksperymentalny umożliwia wyznaczenie współczynników  $a_i$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$  oraz  $d_{123}$  w równaniu regresji trzeciego stopnia, opisującym zależność pomiędzy udziałem poszczególnych składników mieszaniny ( $x_i$ ) a badanymi właściwościami fizykochemicznymi ( $y$ ).

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + c_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + c_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + c_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + d_{123}x_1x_2x_3 \quad (27)$$

gdzie:

- $x_1$  – zawartość oleju rycynowego (zmienna niezależna),
- $x_2$  – zawartość oleju rzepakowego (zmienna niezależna),
- $x_3$  – zawartość Marinol RG 1240 (zmienna niezależna),
- $y$  – analizowana właściwość fizykochemiczna mieszaniny (zmienna zależna, dobór właściwości  $y$  przedstawiono w podrozdziale 7.5.1),
- $a_i$  – współczynnik opisujący liniowy, indywidualny wpływ poszczególnych składników mieszaniny na analizowaną właściwość,
- $b_{ij}$  – współczynnik odpowiadający za dwuskładnikowe efekty interakcyjne pomiędzy składnikami mieszaniny,
- $c_{ij}$  – współczynnik umożliwiający opis asymetrycznych nieliniowości wynikających z różnic udziałów poszczególnych składników,
- $d_{123}$  – współczynnik uwzględniający trójskładnikowy efekt interakcyjny.

### 7.5.1. Wybór parametrów do oceny mieszanin

W celu wyboru najbardziej reprezentatywnych parametrów fizykochemicznych do oceny jakości użytkowej mieszanin mineralno-roślinnych jako środków smarnych przeznaczonych dla czterosuwowego silnika okrętowego, zdecydowano się na podejście łączące dwa elementy analizy. W pierwszej kolejności uwzględniono dane zestawione w tabeli 18, przedstawiające wymagania dla oleju smarnego dla silnika typu MAN L32/40 oraz dla olejów typu TPEO. Kluczowym wymaganiem dla MAN L32/40 jest spełnienie klasy lepkości SAE 40, co oznacza konieczność utrzymania lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C w odpowiednim zakresie.

W drugim etapie analizy pomocniczo przeanalizowano dynamikę zmian wybranych parametrów w czasie, opierając się na wartościach uzyskanych dla olejów w stanie świeżym oraz po procesach starzenia cieplnego trwających 168 i 336 godzin. W ramach analizy wzięto pod uwagę następujące parametry fizykochemiczne [163]:

- lepkość kinematyczna w 40 °C,
- lepkość kinematyczna w 100 °C,
- wskaźnik lepkości (VI),
- temperatura zapłonu,
- współczynnik konsystencji ( $m$ ),
- wskaźnik płynięcia ( $n$ ),
- zawartość wybranych pierwiastków (Ca, Zn, P), które mogą pochodzić z dodatków uszlachetniających obecnych w olejach.

W celu identyfikacji potencjalnych zależności pomiędzy czasem starzenia a zmianami właściwości fizykochemicznych badanych olejów, zastosowano analizę korelacyjną przy użyciu programu Statistica. Obliczono współczynniki korelacji liniowej Pearsona  $r$ , które pozwalają oszacować siłę i kierunek związku pomiędzy czasem oddziaływania wysokiej temperatury a zmianami wybranych parametrów fizykochemicznych. Dodatkowo, dla każdej zależności wyznaczono poziom istotności statystycznej ( $p$ -value). Należy zaznaczyć, że analiza ta została przeprowadzona dla ograniczonej liczby punktów czasowych, dlatego jej wyniki należy traktować jako narzędzie pomocnicze w procesie selekcji parametrów, a nie jako pełną analizę statystyczną mechanizmów starzenia. Wyniki analizy korelacji oraz odpowiadające im wartości  $p$ -value przedstawiono w tabeli 48.

Tabela 48. Korelacja czasu starzenia z wybranymi właściwościami fizykochemicznymi badanych olejów

Parametr	Współczynnik korelacji Pearsona $r$	$p$ -value
Olej rycynowy		
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40 °C	0,9848	0,111

Lepkość kinematyczna w temperaturze 100 °C	0,9999	0,008
Wskaźnik lepkości	-0,7206	0,488
Temperatura zapłonu	-0,9277	0,244
Współczynnik konsystencji $m$ [Pa·s <sup><math>n</math></sup> ]	-0,1366	0,913
Wskaźnik płynięcia $n$	0,4471	0,705
Zawartość Ca	0,8410	0,364
Zawartość Zn	Brak zmiany parametru w procesie starzenia	
Zawartość P	Brak zmiany parametru w procesie starzenia	
Olej rzepakowy		
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40 °C	0,9953	0,062
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100 °C	0,9976	0,044
Wskaźnik lepkości	-0,9707	0,154
Temperatura zapłonu	-0,8797	0,315
Współczynnik konsystencji $m$ [Pa·s <sup><math>n</math></sup> ]	0,0615	0,961
Wskaźnik płynięcia $n$	0,3697	0,759
Zawartość Ca	-0,9439	0,214
Zawartość Zn	Brak zmiany parametru w procesie starzenia	
Zawartość P	Brak zmiany parametru w procesie starzenia	
Marinol RG 1240		
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40 °C	-0,1555	0,901
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100 °C	0,9508	0,200
Wskaźnik lepkości	0,9078	0,275
Temperatura zapłonu	0,9864	0,105
Współczynnik konsystencji $m$ [Pa·s <sup><math>n</math></sup> ]	-0,9177	0,260
Wskaźnik płynięcia $n$	0,9823	0,120
Zawartość Ca	0,4023	0,736
Zawartość Zn	0,9949	0,064
Zawartość P	0,7036	0,503

Analiza danych zestawionych w tabeli 48 dla oleju rycynowego wykazała najsilniejszą i statystycznie istotną dodatnią korelację pomiędzy czasem starzenia a lepkością kinematyczną w temperaturze 100 °C ( $r = 0,9999$ ;  $p = 0,008$ ). Wskazuje to, że wraz z wydłużaniem czasu starzenia obserwowany jest wyraźny wzrost lepkości kinematycznej oleju w tej temperaturze. Pozostałe analizowane parametry, mimo że w niektórych przypadkach osiągały wysokie wartości współczynnika korelacji (np. lepkość kinematyczna w 40 °C, temperatura zapłonu), nie wykazały istotności statystycznej ( $p > 0,05$ ).

Dla oleju rzepakowego również najwyższą istotność statystyczną wykazano dla lepkości kinematycznej w 100 °C ( $r = 0,9976$ ;  $p = 0,044$ ) oraz zbliżoną korelację dla lepkości w 40 °C ( $r = 0,9953$ ;  $p = 0,062$ ), jednak w tym przypadku nie osiągnięto poziomu istotności  $p < 0,05$ . Obserwuje się też silną ujemną korelację dla wskaźnika lepkości ( $r = -0,9707$ ), co może świadczyć o jego spadku w miarę starzenia, jednak wynik nie był istotny statystycznie.

Dla oleju komercyjnego Marinol RG 1240, najwyższą korelację wykazano dla zawartości cynku ( $r = 0,9949$ ;  $p = 0,064$ ) oraz lepkości kinematycznej w 100 °C ( $r = 0,9508$ ;  $p = 0,200$ ), ale żadna z tych zależności nie była istotna statystycznie.

Wyniki analizy korelacyjnej wskazują, że najbardziej czułym i jednocześnie statystycznie istotnym parametrem w badaniach starzenia cieplnego olejów jest lepkość kinematyczna w 100 °C, szczególnie w przypadku badanych olejów roślinnych. Parametr ten może być traktowany jako główny wskaźnik intensywności zmian zachodzących w olejach w wyniku długotrwałej ekspozycji na podwyższoną temperaturę. Wniosek ten jest zgodny z literaturą przedmiotu, w której lepkość kinematyczna w 100 °C uznawana jest za jeden z najważniejszych parametrów w ocenie stanu olejów silnikowych [163].

Zgodnie z wymaganiami producenta silnika MAN L32/40 oraz wynikami analizy korelacji do oceny jakości mieszanin olejów mineralno-roślinnych wybrano trzy parametry: lepkość kinematyczną w temperaturze 100 °C, wskaźnik lepkości (VI) oraz temperaturę zapłonu.

- lepkość kinematyczna w temperaturze 100 °C – parametr określający klasę lepkościową oleju według SAE J300. Dla silnika MAN L32/40 wymagana jest klasa SAE 40, co oznacza zakres 12,5–16,3 mm<sup>2</sup>/s (tab.18). W przeprowadzonej analizie wykazano istotną korelację tego parametru z czasem starzenia dla olejów roślinnych,
- wskaźnik lepkości (VI) – parametr opisujący zmienność lepkości wraz ze zmianą temperatury. Producent silnika MAN L32/40 nie określa bezpośredniej wartości minimalnej, w specyfikacjach olejów typu TPEO przyjmuje się zazwyczaj wartości powyżej 95 (tab.18). W dokumentacji L32/40 jako parametr kontrolny oleju przepracowanego podawana jest lepkość kinematyczna w 40 °C (110-220 mm<sup>2</sup>/s). Ponieważ wartość ta stanowi jeden z dwóch parametrów wejściowych do wyznaczania wskaźnika lepkości, zastosowanie VI jako kryterium oceny pozwala

pośrednio uwzględnić wymagania dotyczące lepkości w 40 °C przy jednoczesnej ocenie stabilności temperaturowej oleju (tab.19),

- temperatura zapłonu – zgodne z wymaganiami producenta silnika MAN L32/40 wartość ta nie powinna być niższa niż 200 °C (tab.18).

## 7.5.2. Badania laboratoryjne mieszanin

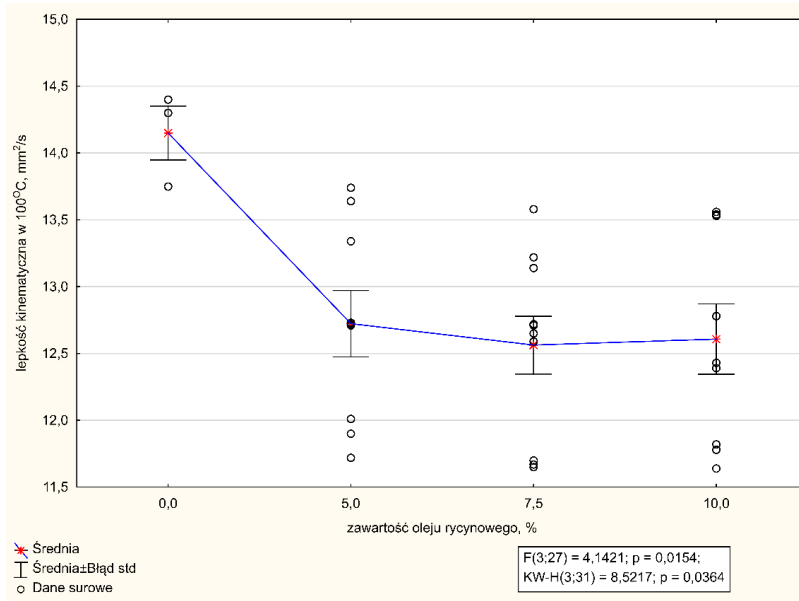
Przed opracowaniem modeli matematycznych przeprowadzono analizę statystyczną wyników eksperymentalnych, której celem było określenie istotności wpływu składu mieszaniny na badane właściwości fizykochemiczne. Jako element kontroli jakości danych zastosowano test Q-Dixona dla każdej serii pomiarowej. Kompletne wyniki pomiarów zamieszczono w załączniku 5, natomiast w tabeli 49 przedstawiono wartości średnie dla poszczególnych mieszanin. Spośród mieszanin planu eksperymentalnego wymaganie klasy SAE 40 dla lepkości kinematycznej w 100 °C spełniło 6 mieszanin, natomiast 3 znalazły się poniżej dolnej granicy.

W ramach weryfikacji istotności wpływu składu mieszaniny na lepkość kinematyczną w 100 °C, wskaźnik lepkości oraz temperaturę zapłonu, obliczono wartości statystyki F w jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA) oraz statystyki Kruskala–Wallisa (KW-H). Zastosowanie zarówno testu parametrycznego, jak i nieparametrycznego umożliwiło ocenę istotności różnic niezależnie od spełnienia założeń dotyczących normalności rozkładu danych.

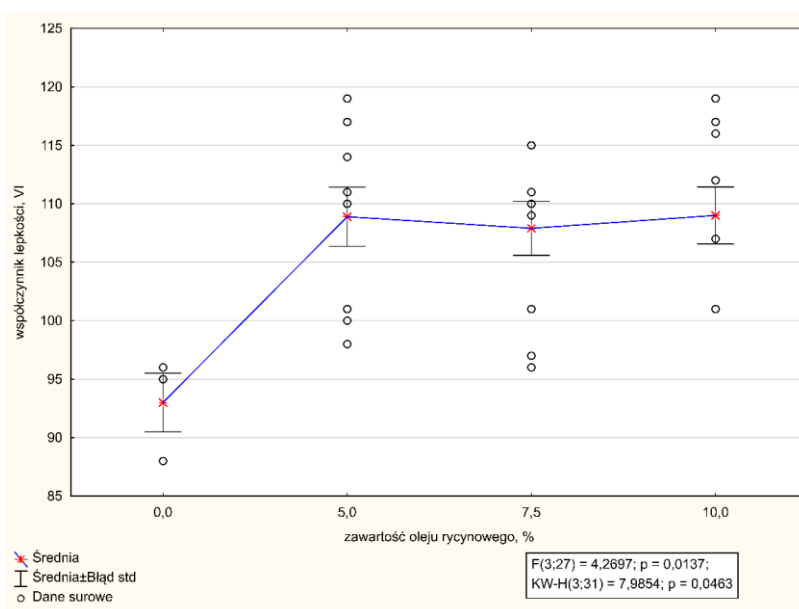
Tabela 49. Średnie wartości lepkości kinematycznej, wskaźnika lepkości oraz temperatury zapłonu badanych mieszanin

l.p.	Nazwa mieszaniny	Średnia wartość lepkości kinematycznej w 100 °C [mm <sup>2</sup> /s]	Średnia wartość wskaźnika lepkości [-]	Temperatura zapłonu [°C]
1 V	mieszanina 1	13,57	99,7	233,33
2 V	mieszanina 2	13,54	100,7	234,67
3 V	mieszanina 3	11,88	100,7	233,83
4 V	mieszanina 4	11,75	101,0	234,17
5 C(1)	mieszanina 5	12,72	105,3	233,50
6 C(1)	mieszanina 6	12,53	111,3	234,37
7 C(1)	mieszanina 7	13,31	116,7	234,50
8 C(1)	mieszanina 8	11,67	117,3	236,00
9 C(2)	mieszanina 9	12,67	110,00	234,83

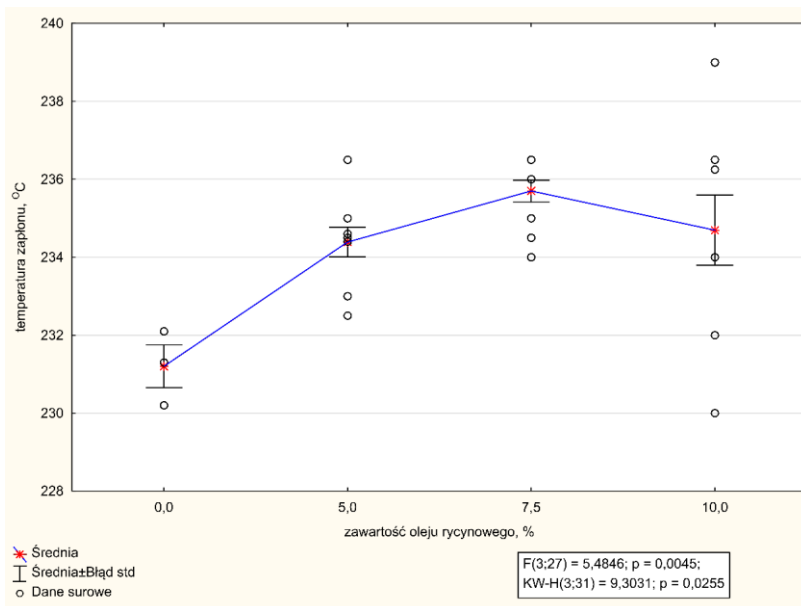
Na wykresach 47 - 52 zaprezentowano średnie wartości uzyskanych wyników pomiarowych, uzupełnione o dane surowe dla każdej z analizowanych próbek.



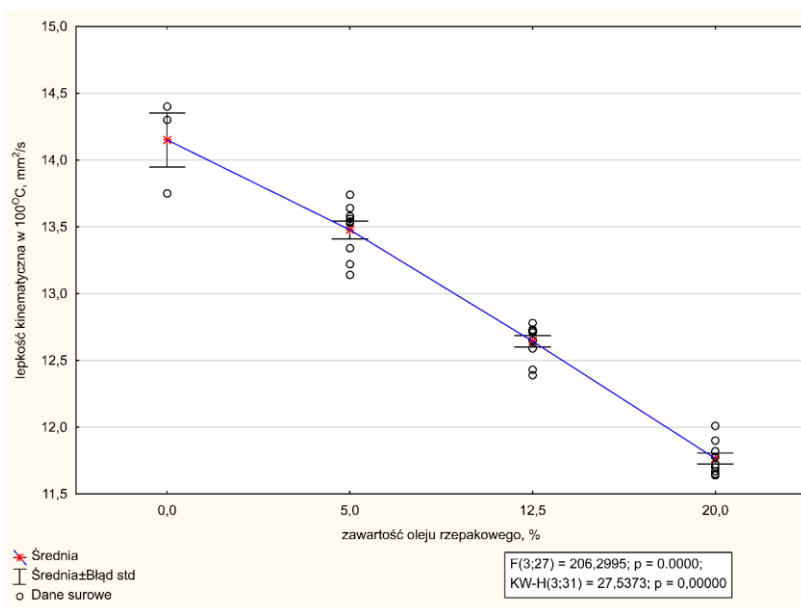
Rys. 47. Zależność lepkości kinematycznej w 100 °C od zawartości dodatku oleju rycynowego



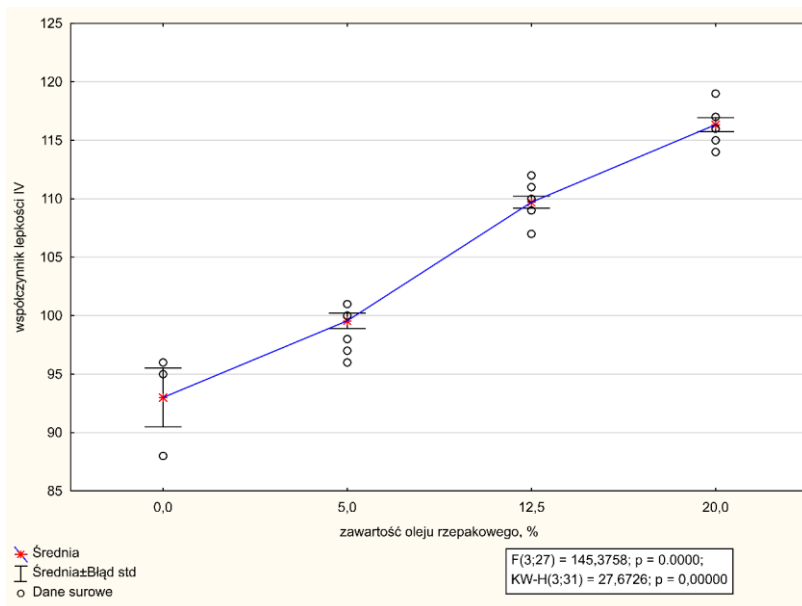
Rys. 48. Zależność wskaźnika lepkości od zawartości dodatku oleju rycynowego



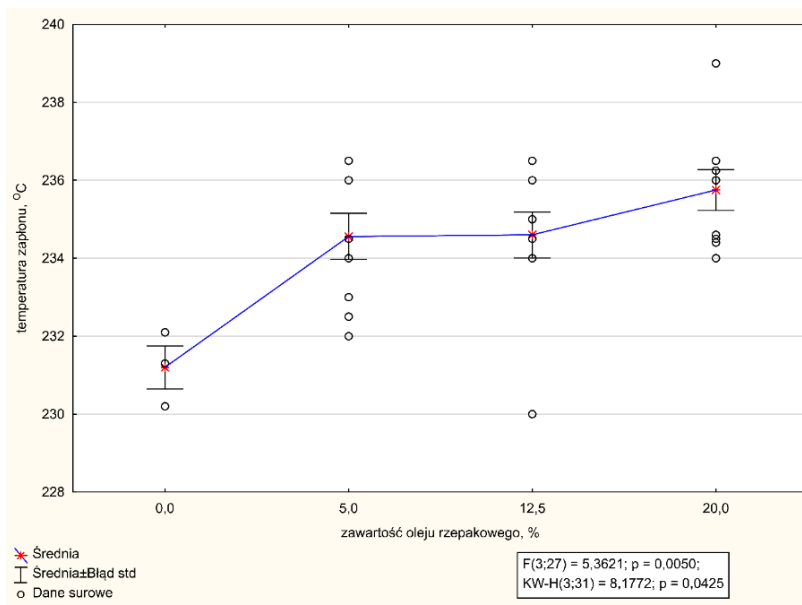
Rys. 49. Zależność temperatury zapłonu od zawartości dodatku oleju rycynowego



Rys. 50. Zależność lepkości kinematycznej w 100 °C od zawartości dodatku oleju rzepakowego



Rys. 51. Zależność wskaźnika lepkości od zawartości dodatku oleju rzepakowego



Rys. 52. Zależność temperatury zapłonu od zawartości dodatku oleju rzepakowego

Analiza wyników wykazała, że zmiany udziału zarówno oleju rycynowego, jak i oleju rzepakowego w mieszaninie istotnie wpływają na lepkość kinematyczną w temperaturze 100 °C, wskaźnik lepkości oraz temperaturę zapłonu. Dla wszystkich trzech parametrów uzyskano wartości  $p$  niższe od

przyjętego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$  zarówno w teście ANOVA, jak i w teście Kruskala–Wallisa, co potwierdza statystyczną istotność obserwowanych różnic pomiędzy badanymi grupami. W badanych mieszaninach wartości lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C mieściły się w zakresie od ok. 11,7 do 13,6 mm<sup>2</sup>/s, wskaźnika lepkości od ok. 100 do 117, natomiast temperatury zapłonu od ok. 231 do 236 °C. Uzyskane wyniki potwierdzają, że skład mieszaniny mineralno-roślinnej istotnie wpływa na wszystkie trzy analizowane parametry fizykochemiczne. Zaobserwowane zależności charakteryzują się nieliniowym przebiegiem oraz współzależnym oddziaływaniem składników, co uzasadnia zastosowanie modeli dla mieszanin do dalszej analizy ilościowej.

### 7.5.3. Opracowanie modeli matematycznych

Podstawą opracowania modeli opisujących zależności pomiędzy składem mieszanin mineralno-roślinnych a ich właściwościami fizykochemicznymi była analiza regresji, stanowiąca jedno z podstawowych narzędzi statystycznych umożliwiających ilościowy opis zależności na podstawie danych eksperymentalnych obarczonych błędami losowymi. W niniejszej pracy zastosowano modele dla mieszanin typu Scheffégo, w których zmienne niezależne stanowią udziały poszczególnych składników mieszaniny, a ich suma jest równa jedności. W tego typu modelach nie występuje wyraz wolny, a wpływ składników oraz ich interakcji opisywany jest bezpośrednio przez współczynniki regresji [245].

Na podstawie przyjętego planu sympleksowo-centroidowego z ograniczeniami (tabela 47), obejmującego dziewięć mieszanin o zróżnicowanym składzie, możliwe było dopasowanie modeli dla mieszanin do trzeciego stopnia. Dla każdej z analizowanych właściwości fizykochemicznych, tj. lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C, wskaźnika lepkości (VI) oraz temperatury zapłonu, rozpatrzono modele liniowe, kwadratowe oraz specjalne kubiczne. Przydatność poszczególnych modeli oceniano na podstawie wartości statystyki F, poziomu istotności statystycznej  $p$ -value oraz współczynnika determinacji  $R^2$ . Szczegółowe wyniki analiz wariancji (ANOVA) zamieszczono w załączniku 6, natomiast w treści rozprawy przedstawiono jedynie kluczowe parametry służące do oceny jakości dopasowania modeli.

W tabeli 50 przedstawiono zestawienie wyników analizy ANOVA dla lepkości kinematycznej w 100 °C. Wyniki jednoznacznie wskazują, że jedynie model liniowy jest istotny statystycznie ( $p < 0,001$ ), z bardzo dobrym dopasowaniem do danych ( $R^2 = 0,96$ ). Modele wyższego rzędu, pomimo nieznacznie wyższych wartości  $R^2$ , nie wykazały istotności ( $p > 0,05$ ), co oznacza, że ich stosowanie nie wnosi statystycznie uzasadnionej poprawy jakości odwzorowania. W związku z tym, do dalszych analiz przyjęto model liniowy jako najlepiej opisujący tę zależność.

Tabela 50. Rezultaty analizy ANOVA modeli regresyjnych dla lepkości kinematycznej w 100 °C

Model regresji	F	<i>p</i> -value	<i>R</i> <sup>2</sup>
Liniowa	302,7790	< 0,001	0,9604
Kwadratowa	1,2659	0,310	0,9662
Kubiczna	0,2071	0,654	0,9665

Na podstawie wyników analizy regresji liniowej określono wartości współczynników opisujących wpływ udziału poszczególnych składników mieszaniny na lepkość kinematyczną w temperaturze 100 °C. W tabeli 51 przedstawiono w formie skróconej zestawienie najistotniejszych wyników, wartości współczynników regresji oraz odpowiadające im poziomy istotności statystycznej. Wszystkie zmienne niezależne, tj. zawartość oleju rycynowego, oleju rzepakowego oraz oleju bazowego Marinol RG 1240, wykazały istotny statystycznie wpływ na wartość analizowanego parametru ( $p < 0,001$ ). Szczegółowe dane dotyczące oceny statystycznej, przedstawiono w załączniku 7.

Tabela 51. Zestawienie współczynników modelu regresji liniowej dla lepkości kinematycznej w 100 °C oraz ich istotność statystyczna

Składnik modelu	Współczynnik	<i>p</i> -value
Zawartość oleju rycynowego, %	13,08004	< 0,001
Zawartość oleju rzepakowego, %	11,26078	< 0,001
Zawartość Marinol RG 1240, %	13,54226	< 0,001

Uzyskane wyniki pozwoliły określić równanie regresji liniowej opisujące wpływ składu mieszaniny na lepkość kinematyczną w 100 °C:

$$y = 13,08004 * x_1 + 11,26078 * x_2 + 13,54226 * x_3 \quad (28)$$

gdzie:

- $x_1$  – zawartość oleju rycynowego,
- $x_2$  – zawartość oleju rzepakowego,
- $x_3$  – zawartość Marinol RG 1240.

Na podstawie wartości współczynników regresji można stwierdzić, że wzrost udziału oleju rzepakowego powoduje obniżenie lepkości kinematycznej w 100 °C, natomiast olej rycynowy oraz olej Marinol RG 1240 wykazują zbliżony, dodatni wpływ na wartość tego parametru.

W tabeli 52 zaprezentowano w formie skróconej wyniki analizy ANOVA dla trzech modeli regresyjnych opisujących zależność wskaźnika lepkości od składu mieszaniny olejowej (pełne wyniki zamieszczono w załączniku 6). Uzyskane wyniki wskazują, że model liniowy spełnia kryterium istotności statystycznej ( $p < 0,0001$ ) oraz charakteryzuje się bardzo dobrym dopasowaniem do danych eksperymentalnych ( $R^2 = 0,925$ ). Modele wyższego rzędu, tj. kwadratowy

i kubiczny, mimo uzyskania nieznacznie wyższych wartości współczynnika determinacji (odpowiednio  $R^2 = 0,946$  oraz  $R^2 = 0,951$ ), nie osiągnęły wymaganego poziomu istotności statystycznej. W związku z powyższym model liniowy przyjęto jako najbardziej adekwatny do opisu wpływu składu mieszaniny na VI.

Tabela 52. Rezultaty analizy ANOVA modeli regresyjnych dla VI

Model regresji	F	<i>p</i> -value	$R^2$
Liniowa	155,1217	< 0,001	0,9254
Kwadratowa	2,8901	0,058	0,9465
Kubiczna	1,8329	0,190	0,9508

W tabeli 53 zestawiono współczynniki regresji modelu liniowego oraz odpowiadające im poziomy istotności statystycznej. Wszystkie trzy składniki mieszaniny wykazały istotny statystycznie wpływ na wartość wskaźnika lepkości ( $p < 0,001$ ).

Tabela 53. Zestawienie współczynników modelu regresji liniowej dla wskaźnika lepkości oraz ich istotność statystyczna

Składnik modelu	Współczynnik	<i>p</i> -value
Zawartość oleju rycynowego, %	100,5714	< 0,001
Zawartość oleju rzepakowego, %	122,4974	< 0,001
Zawartość Marinol RG 1240, %	100,127	< 0,001

Uzyskane wyniki pozwoliły określić równanie regresji liniowej opisujące wpływ składu mieszaniny na wskaźnik lepkości:

$$y = 100,5714 * x_1 + 122,4974 * x_2 + 100,127 * x_3 \quad (29)$$

gdzie:

- $x_1$  – zawartość oleju rycynowego,
- $x_2$  – zawartość oleju rzepakowego,
- $x_3$  – zawartość Marinol RG 1240.

Na podstawie wartości współczynników regresji można stwierdzić, że najsilniejszy dodatni wpływ na wartość wskaźnika lepkości wykazuje olej rzepakowy, natomiast olej rycynowy oraz Marinol RG 1240 charakteryzują się zbliżonym, lecz mniejszym wpływem na kształtowanie VI.

Wyniki analizy ANOVA modeli regresyjnych opisujących temperaturę zapłonu zestawiono w tabeli 54. Spośród analizowanych modeli jedynie model kubiczny osiągnął istotność statystyczną ( $p = 0,038$ ). Wartość współczynnika determinacji była relatywnie niska ( $R^2 = 0,3701$ ), co wynika z niewielkiego zakresu zmienności temperatury zapłonu w badanym obszarze eksperymentalnym oraz złożonego charakteru oddziaływań pomiędzy składnikami mieszaniny.

Pomimo tego model kubiczny opisywał największą część zmienności spośród analizowanych modeli i umożliwił jakościową ocenę wpływu składu mieszaniny na analizowany parametr.

Tabela 54. Rezultaty analizy ANOVA modeli regresyjnych dla temperatury zapłonu

Model regresji	F	<i>p</i> -value	<i>R</i> <sup>2</sup>
Liniowa	1,097093	0,349	0,0807
Kwadratowa	1,343639	0,286	0,223
Kubiczna	4,903858	0,038	0,3701

W ramach analizy regresji trzeciego stopnia oceniono wpływ zarówno udziałów poszczególnych składników mieszaniny (czynniki główne), jak i ich wzajemnych interakcji (tab.55). Wszystkie czynniki główne wykazały istotny statystycznie wpływ na temperaturę zapłonu ( $p < 0,05$ ). Istotne statystycznie okazały się również interakcje pomiędzy olejem rycynowym a olejem rzepakowym oraz pomiędzy olejem rycynowym a olejem mineralnym. Interakcja pomiędzy olejem rzepakowym a olejem mineralnym nie była istotna statystycznie ( $p = 0,302$ ) i została pominięta w ostatecznej postaci modelu. Stwierdzono również istotny wpływ interakcji trójskładnikowej, co potwierdza nieliniowy charakter zależności temperatury zapłonu od składu mieszaniny.

Tabela 55. Zestawienie współczynników modelu regresji kubicznej dla temperatury zapłonu oraz ich istotność statystyczna

Składnik modelu	Współczynnik	<i>p</i> -value
Zawartość oleju rycynowego, % ( $x_1$ )	152,6262	< 0,001
Zawartość oleju rzepakowego, % ( $x_2$ )	233,0429	< 0,001
Zawartość Marinol RG 1240, % ( $x_3$ )	233,529	< 0,001
Interakcja $x_1x_2$	125,7556	0,014
Interakcja $x_1x_3$	112,5667	0,017
Interakcja $x_2x_3$	7,4111	0,302
Interakcja $x_1x_2x_3$	-95,2889	0,038

Ostateczna postać równania regresji kubicznej opisującego wpływ składu mieszaniny olejowej na temperaturę zapłonu ma postać:

$$y = 152,6262 * x_1 + 233,0429 * x_2 + 233,529 * x_3 + 125,7556 * x_1x_2 + 112,5667 * x_1x_3 - 95,2889 * x_1x_2x_3 \quad (30)$$

gdzie:

- $x_1$  – zawartość oleju rycynowego,
- $x_2$  – zawartość oleju rzepakowego,

$x_3$  – zawartość Marinol RG 1240.

Szczegółowe dane dotyczące współczynników modelu przedstawiono w załączniku 7.

Analiza współczynników modelu kubicznego wskazuje, że wzrost udziału oleju rzepakowego oraz oleju mineralnego Marinol RG 1240 sprzyja zwiększeniu temperatury zapłonu, natomiast wpływ oleju rycynowego jest wyraźnie słabszy oraz zależny od efektów interakcyjnych pomiędzy składnikami mieszaniny.

#### 7.5.4. Ocena zdolności prognostycznej modeli

W celu weryfikacji użyteczności opracowanych modeli regresyjnych do przewidywania właściwości fizykochemicznych mieszanin olejowych przeprowadzono analizę zdolności prognostycznej modeli. Obliczono wartości lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C, wskaźnika lepkości oraz temperatury zapłonu dla trzech mieszanin weryfikacyjnych, których skład nie był uwzględniony na etapie budowy modeli. Wyniki uzyskane z modeli porównano z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie.

Jako miarę jakości prognozy przyjęto błąd względny, definiowany jako stosunek bezwzględnej różnicy pomiędzy wartością zmierzoną doświadczalnie a wartością przewidywaną przez model do wartości zmierzonej, wyrażony w procentach. W tabeli 56 zestawiono wartości zmierzone, wartości przewidywane przez modele oraz obliczone błędy względne dla poszczególnych parametrów.

Tabela 56. Wyniki oceny zdolności prognostycznych zaproponowanych modeli

Nazwa mieszaniny	Wynik pomiaru	Wynik z modelu	Błąd względny
Lepkość kinematyczna w 100 °C			
miesz. weryfikacyjna 1	12,99 mm <sup>2</sup> /s	13,29 mm <sup>2</sup> /s	2,28 %
miesz. weryfikacyjna 2	11,84 mm <sup>2</sup> /s	13,09 mm <sup>2</sup> /s	10,60 %
miesz. weryfikacyjna 3	13,29 mm <sup>2</sup> /s	13,34 mm <sup>2</sup> /s	0,38 %
Wskaźnik lepkości			
miesz. weryfikacyjna 1	107,0	102,4	4,31 %
miesz. weryfikacyjna 2	112,0	104,2	6,97 %
miesz. weryfikacyjna 3	103,0	101,7	1,23 %
Temperatura zapłonu			
miesz. weryfikacyjna 1	230,0 °C	234,57 °C	1,99 %
miesz. weryfikacyjna 2	236,5 °C	234,43 °C	0,88 %
miesz. weryfikacyjna 3	226,0 °C	235,01 °C	3,99 %

Analiza wyników zestawionych w tabeli 56 wskazuje, że:

- model lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C charakteryzuje się bardzo dobrą zdolnością predykcyjną – w większości przypadków błąd względny nie przekracza 2,5 %; jedynie dla jednej mieszanki weryfikacyjnej zaobserwowano błąd na poziomie ok. 10 %,
- model wskaźnika lepkości wykazuje umiarkowaną zdolność prognostyczną, przy błędzie względnym sięgającym maksymalnie ok. 7 %,
- model temperatury zapłonu, mimo ograniczonego dopasowania statystycznego, zapewnia akceptowalną dokładność prognozy, przy błędach względnych nieprzekraczających 4 %.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że opracowane modele regresyjne mogą być wykorzystywane do szacowania właściwości fizykochemicznych mieszanin mineralno-roślinnych w badanym obszarze składu, przy czym najwyższą dokładność predykcji uzyskano dla lepkości kinematycznej w 100 °C.

### **7.5.5. Dobór składu mieszanin olejowych z wykorzystaniem funkcji użyteczności**

W celu wskazania składu mieszanki trzech olejów: rycynowego, rzepakowego oraz komercyjnego oleju mineralnego Marinol RG 1240, który w możliwie największym stopniu spełnia przyjęte wymagania użytkowe, zastosowano metodę funkcji użyteczności. Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania Statistica, bazując na wcześniej opracowanych i zweryfikowanych modelach matematycznych opisujących zachowanie badanych mieszanin.

Po opracowaniu modeli regresyjnych opisujących zależności lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C, wskaźnika lepkości oraz temperatury zapłonu od udziału poszczególnych składników, a następnie po potwierdzeniu ich przydatności prognostycznej na podstawie mieszanin weryfikacyjnych, przystąpiono do procedury wyboru składu mieszanki. Należy podkreślić, że analiza została przeprowadzona wyłącznie w obrębie zakresów stężeń składników przyjętych w planie eksperymentu, co zapewnia zgodność rozważań z obszarem, w którym modele matematyczne posiadają potwierdzoną wiarygodność.

Zastosowane podejście polegało na przekształceniu każdej z analizowanych odpowiedzi, tj. lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C, wskaźnika lepkości oraz temperatury zapłonu, do funkcji użyteczności cząstkowej, przyjmującej wartości z przedziału od 0 do 1. Wartość 0 odpowiadała niespełnieniu przyjętych wymagań dla danego parametru, natomiast wartość 1 oznaczała pełną zgodność z założonym kryterium. W analizie przyjęto jednakowe znaczenie wszystkich parametrów, traktując je jako równorzędne z punktu widzenia oceny jakości mieszanki.

W niniejszym badaniu przyjęto następujące kryteria oceny:

- utrzymanie lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C, w zakresie wymaganym dla klasy lepkościowej SAE 40, tj. od 12,5 do 16,3 mm<sup>2</sup>/s,
- dążenie do możliwie wysokich wartości wskaźnika lepkości, zapewniających stabilność lepkościową w szerokim zakresie temperatur,

- dążenie do możliwie wysokiej temperatury zapłonu.

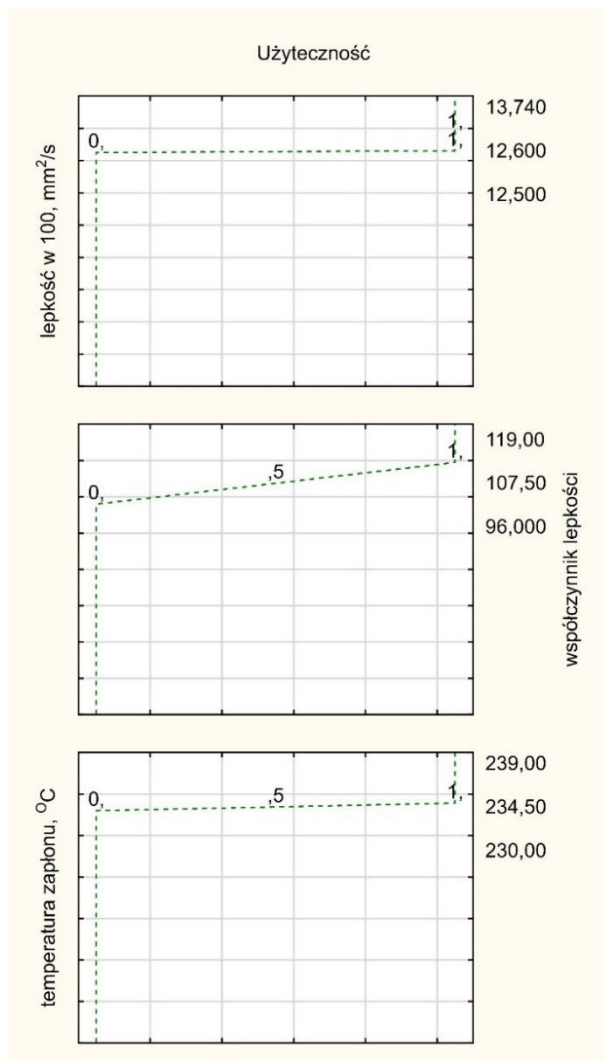
Zakresy wartości uzyskane w badaniach eksperymentalnych obejmowały lepkość kinematyczną w temperaturze 100 °C, od 11,64 do 13,74 mm<sup>2</sup>/s, wskaźnik lepkości od 96 do 119 oraz temperaturę zapłonu od 230 °C do 239 °C. Pomimo że w części próbek lepkość kinematyczna znajdowała się poniżej dolnej granicy klasy SAE 40, większość mieszanin spełniała przyjęte wymagania, co umożliwiło przeprowadzenie dalszej analizy porównawczej z wykorzystaniem funkcji użyteczności.

Na podstawie danych eksperymentalnych oraz przyjętych kryteriów zdefiniowano profile użyteczności dla każdej z badanych właściwości (tab.57). W przypadku lepkości kinematycznej wartość 12,6 mm<sup>2</sup>/s przyjęto jako minimalną wartość w pełni pożądaną, zapewniającą bezpieczny margines względem dolnej granicy klasy SAE 40. Profile użyteczności dla wskaźnika lepkości oraz temperatury zapłonu opracowano na zasadzie liniowej interpolacji pomiędzy wartościami granicznymi i pośrednimi.

Tabela 57. Profile użyteczności przyjęte dla poszczególnych parametrów

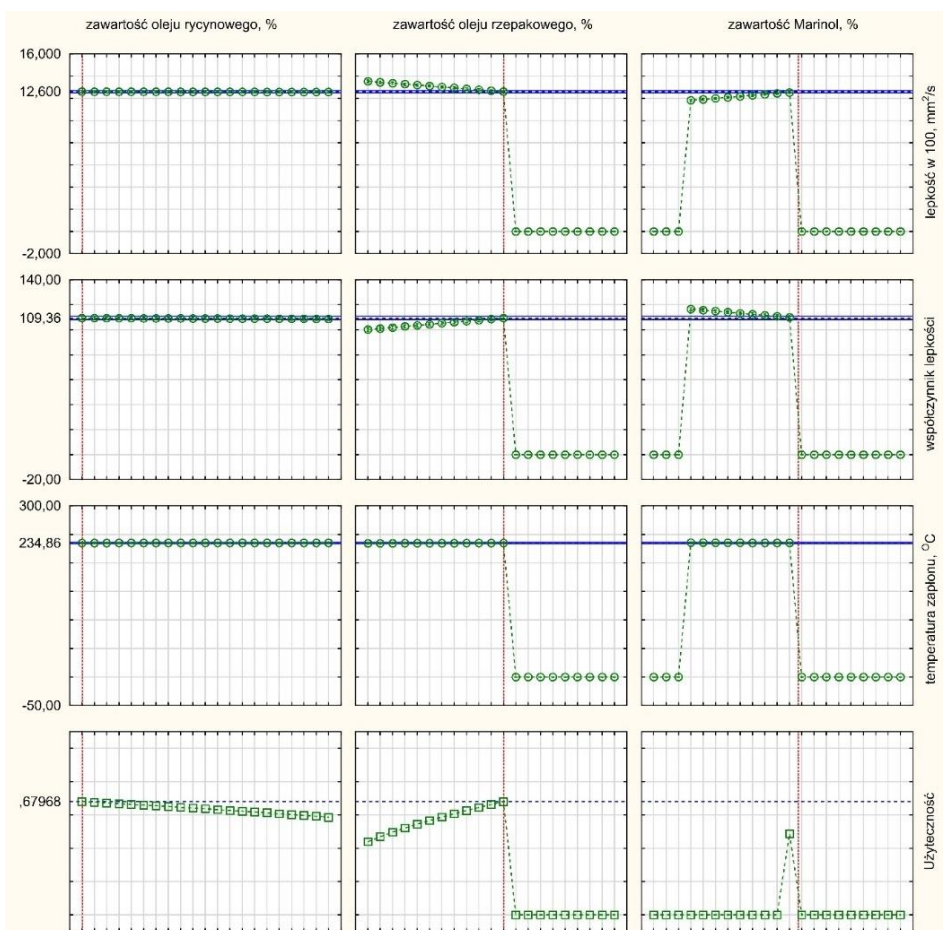
Zmienna	Dolna wartość	Użyteczność dolnej wartości	Pośrednia wartość	Użyteczność pośredniej wartości	Górną wartość	Użyteczność górnej wartości
Lepkości kinematycznej w 100 °C [mm <sup>2</sup> /s]	12,5	0	12,6	1	13,74	1
Wskaźnik lepkości [-]	96	0	107,5	0,5	119	1
Temperatury zapłonu [°C]	230	0	234,5	0,5	239	1

Na rysunku 53 przedstawiono przebieg funkcji użyteczności dla poszczególnych parametrów, natomiast na rysunku 54 zaprezentowano profile aproksymacyjne obrazujące wpływ udziału oleju rycynowego, oleju rzepakowego oraz oleju mineralnego Marinol RG 1240 na wartości analizowanych właściwości oraz na końcową wartość funkcji globalnej. Wartość funkcji globalnej, obliczana jako geometryczna średnia funkcji cząstkowych, stanowiła syntetyczną miarę stopnia spełnienia przyjętych kryteriów przez dany skład mieszaniny.



Rys. 53. Profile funkcji użyteczności dla lepkości kinematycznej, wskaźnika lepkości oraz temperatury zapłonu

Na rysunku 54 zilustrowano profile dla każdego parametru. Zielone punkty odpowiadają wartościom aproksymowanym w obrębie przestrzeni eksperymentalnej, natomiast linie przerywane przedstawiają przebieg funkcji pożądanego. Czerwone linie pionowe wskazują poziomy zmiennych wejściowych w punkcie najkorzystniejszym. Niebieskie poziome linie pokazują wartości docelowe, w zależności od przyjętego celu dla danej odpowiedzi.



Rys. 54. Wpływ zawartości oleju rycynowego, oleju rzepakowego i oleju mineralnego Marinol RG 1240 na lepkość kinematyczną, wskaźnik lepkości, temperaturę zapłonu oraz globalną funkcję użyteczności mieszanki

Na podstawie przeprowadzonej analizy wskazano skład mieszanki charakteryzujący się najwyższą wartością funkcji globalnej w badanym obszarze składu. Skład ten obejmuje 5 % oleju rycynowego, 13,26 % oleju rzepakowego oraz 81,74 % oleju mineralnego Marinol RG 1240. Odpowiadające mu wartości lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C, wskaźnika lepkości oraz temperatury zapłonu zestawiono w tabeli 58.

Wszystkie analizowane parametry dla wskazanego składu mieszczą się w przyjętych zakresach akceptowalnych, przy czym lepkość kinematyczna spełnia wymagania klasy SAE 40. Wyznaczone 95 % przedziały ufności dla poszczególnych odpowiedzi są wąskie, co wskazuje na stabilność estymacji oraz przydatność modeli predykcyjnych w obrębie analizowanej przestrzeni eksperymentalnej. Pozwala to uznać wskazany skład mieszanki za technicznie

uzasadniony do dalszych badań oraz oceny jego przydatności w warunkach eksploatacyjnych czterosuwowych silników okrętowych.

Tabela 58. Wartości aproksymowane i granice 95 % przedziałów ufności dla parametrów najkorzystniejszej mieszanki

Parametr	Lepkości kinematycznej w 100 °C [mm <sup>2</sup> /s]	Wskaźnik lepkości [-]	Temperatura zapłonu [°C]
Wartość aproksymowana	12,60002	109,3658	234,8631
Dolna granica 95 % przedziału ufności	12,50775	108,1046	233,7611
Górną granicę 95 % przedziału ufności	12,69229	110,6270	235,9651
Wartość funkcji globalnej użyteczności	0,679693		

## 8. ANALIZA I INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ

W niniejszym rozdziale przedstawiono interpretację wyników badań dotyczących właściwości fizykochemicznych badanych olejów oraz ich mieszanin, z uwzględnieniem wpływu starzenia termicznego i oddziaływań olej-metal

### 8.1. INTERPRETACJA WYNIKÓW DLA OLEJÓW PRZED PROCESEM STARZENIA TERMICZNEGO

Badania olejów w stanie świeżym stanowiły punkt odniesienia do dalszej oceny ich przydatności jako komponentów mieszanin przeznaczonych do smarowania silnika okrętowego typu MAN L32/40.

Analizie poddano podstawowe właściwości fizykochemiczne (lepkość kinematyczna, wskaźnik lepkości, temperatura zapłonu), charakterystykę reologiczną (wpływ temperatury i szybkości ścinania) oraz właściwości tribologiczne w warunkach zacierania. Parametry te bezpośrednio determinują zdolność oleju do tworzenia i utrzymania filmu smarnego w łożyskach ślizgowych, węzłach tłok-pierścienie-tuleja oraz w innych wysoko obciążonych elementach silnika.

Uzyskane wartości lepkości kinematycznej wskazują na istotne zróżnicowanie badanych olejów już w stanie świeżym. Olej rycynowy charakteryzuje się bardzo wysoką lepkością w temperaturze 40 °C oraz podwyższoną lepkością w temperaturze 100 °C, co jest bezpośrednio związane z jego budową chemiczną i obecnością grup hydroksylowych w cząsteczkach kwasu rycynolowego [109,111,188]. W warunkach eksploatacyjnych oznacza to zdolność do tworzenia grubego filmu smarnego, ale jednocześnie potencjalnie wyższe opory przepływu i większe straty mechaniczne w układzie smarowania podczas długotrwałej pracy pod stałym obciążeniem (np. wzrostu mocy pobieranej przez pompę oleju).

Z kolei oleje lniany i rzepakowy wykazują znacznie niższe wartości lepkości kinematycznej, szczególnie w temperaturze 100 °C. Wynik ten ma zasadnicze znaczenie aplikacyjne, ponieważ lepkość w tej temperaturze stanowi podstawę klasyfikacji wg SAE. Uzyskane wartości wskazują, że oba oleje nie spełniają samodzielnie wymagań lepkościowych klasy SAE 40, typowej dla olejów eksploatowanych w silnikach okrętowych średnioobrotowych. Oznacza to, że mimo korzystnej płynności, ich bezpośrednie zastosowanie jako bazy oleju silnikowego dla jednostki typu MAN L32/40 byłoby ograniczone ze względu na ryzyko redukcji grubości filmu smarnego w warunkach pełnego obciążenia.

Parametrem dodatkowo różnicującym badane oleje jest wskaźnik lepkości. Najwyższe wartości uzyskano dla oleju lnianego i rzepakowego, co oznacza mniejszą zmienność lepkości w funkcji temperatury. Z punktu widzenia eksploatacji silnika jest to cecha korzystna, sprzyjająca stabilności parametrów pracy w zmiennych warunkach cieplnych.

Niższe wartości wskaźnika lepkości odnotowano dla oleju rycynowego oraz oleju mineralnego. W przypadku oleju rycynowego uzyskana wartość ( $VI = 91$ ) jest niższa od typowego poziomu wymaganego dla olejów TPEO ( $VI \geq 95$ ), co wskazuje na ograniczoną stabilność lepkościową w funkcji temperatury. Wynik ten pozostaje spójny z wyższą energią aktywacji lepkości wyznaczoną na podstawie modelu Arrheniusa i potwierdza większą wrażliwość tego oleju na zmiany temperatury

Temperatura zapłonu badanych olejów stanowi kolejny element oceny ich przydatności eksploatacyjnej. Najwyższą temperaturą zapłonu charakteryzuje się olej rzepakowy, co wskazuje na jego niską lotność oraz wysoką odporność na tworzenie frakcji lotnych w podwyższonej temperaturze [18]. Jest to cecha szczególnie pożądana z punktu widzenia bezpieczeństwa użytkowania oraz stabilności termicznej środka smarnego. Oleje lniane i rycynowy również wykazują wysokie wartości temperatury zapłonu, przekraczające typowe wartości spotykane dla olejów mineralnych, co potwierdza korzystne właściwości olejów roślinnych w tym zakresie. Porównawczy olej mineralny Marinol RG 1240 charakteryzuje się najniższą temperaturą zapłonu spośród analizowanych próbek. W odniesieniu do wymagań silnika czterosuwowego średnioobrotowego typu MAN L32/40, dla którego producent określa minimalną temperaturę zapłonu na poziomie  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uzyskane wartości potwierdzają spełnienie tego kryterium przez wszystkie analizowane oleje.

Z danych literaturowych wynika, że właściwości reologiczne olejów roślinnych zależą od ich składu chemicznego [246]. W niniejszej pracy wszystkie badane oleje wykazały typową dla cieczy zależność spadku lepkości wraz ze wzrostem temperatury. Kluczowe znaczenie mają jednak różnice w wrażliwości temperaturowej lepkości, opisane energią aktywacji wyznaczoną na podstawie modelu Arrheniusa. Parametr ten wyznaczono w zakresie  $-10$  do  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obejmującym zarówno warunki rozruchowe, jak i temperatury zbliżone do lokalnych warunków w strefie łożysk ślizgowych, istotnych dla nośności filmu olejowego w silniku typu MAN L32/40. Najwyższe wartości energii aktywacji uzyskano dla oleju rycynowego oraz oleju mineralnego, natomiast najniższe dla oleju lnianego i rzepakowego. Wynik ten pozostaje spójny z wcześniej omówionymi wartościami wskaźnika lepkości i potwierdza, że oleje lniane i rzepakowy wykazują mniejszą zmienność lepkości w funkcji temperatury. W odniesieniu do eksploatacji silnika czterosuwowego średnioobrotowego typu MAN L32/40 oznacza to, że oleje o niższej energii aktywacji zapewniają bardziej stabilne parametry lepkościowe w warunkach rzeczywistych, podczas gdy wyższa energia aktywacji wiąże się z większą podatnością na zmiany temperatury podczas pracy.

Drugim badanym aspektem reologicznym, istotnym dla warunków pracy silnika okrętowego, jest zależność lepkości od szybkości ścinania, charakterystyczna dla wysokoobciążonych węzłów tarcia oraz układu przepływu oleju. Pomiar wykonany w szerokim zakresie szybkości ścinania, odpowiadającym warunkom występującym w różnych węzłach tarcia silnika,

wykazały, że wszystkie badane oleje w stanie świeżym przejawiają rozrzedzenie przy ścinaniu ( $n < 1$ ), a więc zachowanie pseudoplastyczne [210]. W kontekście eksploatacyjnym oznacza to, że przy wzroście intensywności ścinania lepkość maleje, co może sprzyjać ograniczeniu strat energii na przepływ, ale jednocześnie może prowadzić do obniżenia zdolności do utrzymania filmu smarnego w warunkach wysokich obciążeń. Istotnym elementem interpretacyjnym jest tu różnicowanie olejów pod względem stopnia pseudoplastyczności: oleje lniany i rzepakowy, o wskaźnikach płynięcia bliższych jedności, wykazują mniejszą zmienność lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co sugeruje bardziej stabilne zachowanie reologiczne w warunkach dynamicznych. W przypadku oleju lnianego należy jednak zaznaczyć, że mimo wartości wskaźnika  $n$  sugerującej mniejszą wrażliwość lepkości na ścinanie, przebieg krzywej charakteryzował się lokalnymi skokami naprężeń ścinających, co może wskazywać na ograniczoną stabilność reologiczną w analizowanym zakresie ścinania. Natomiast olej mineralny i olej rycynowy, o niższych wartościach wskaźnika płynięcia, a także większych współczynnikach konsystencji, wykazują silniejsze rozrzedzenie przy ścinaniu, co oznacza większą wrażliwość ich lepkości na warunki dynamiczne występujące w trakcie eksploatacji silnika.

Jedynie w przypadku oleju rzepakowego możliwe było przeprowadzenie pomiarów w pełnym zaplanowanym zakresie szybkości ścinania. Dla pozostałych olejów pomiary zostały przerwane przed osiągnięciem wartości maksymalnych, co było związane z osiągnięciem granicznych wartości naprężeń ścinających możliwych do bezpiecznego generowania przez reometr przy bardzo wysokich szybkościach ścinania. Zjawisko to ma istotne znaczenie interpretacyjne, ponieważ wskazuje na ograniczoną stabilność reologiczną niektórych olejów w warunkach bardzo intensywnego ścinania, mogących występować w wysokoobciążonych elementach okrętowego silnika czterosurowego

Należy zwrócić uwagę, że w literaturze podkreśla się ograniczenia dla stosowania modelu Ostwalda–de Waele’a w bardzo szerokich zakresach szybkości ścinania [214], dlatego jego stosowanie w niniejszej pracy wymagało weryfikacji dopasowania. Wysokie wartości współczynnika determinacji  $R^2$  oraz niskie wartości błędu MAPE potwierdzają możliwość wykorzystania parametrów  $m$  i  $n$  jako użytecznych wskaźników porównawczych charakteru reologicznego badanych olejów w stanie świeżym.

Trzecim filarem oceny olejów w stanie świeżym były badania właściwości smarnych przeprowadzone na aparacie czterokulowym, które stanowią uzupełnienie analizy reologicznej o ocenę zachowania oleju w warunkach smarowania granicznego i zacierania. W przeciwieństwie do pomiarów lepkości test czterokulowy odwzorowuje sytuacje krytyczne, w których zdolność do ochrony powierzchni zależy od właściwości warstwy granicznej [216–218].

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy wskazują, że najwyższą odporność na zatarcie wykazał olej mineralny, co jest zgodne z obecnością dodatków przeciwzuzyciowych i przeciwzatarciowych. Spośród olejów roślinnych najlepsze parametry uzyskał olej lniany. Jednocześnie analiza mikroskopowa

śladów zużycia wskazuje na dominację mechanizmów ściernych i adhezyjnych oraz ograniczoną zdolność olejów roślinnych do tworzenia trwałych warstw ochronnych w porównaniu z olejem komercyjnym [130,153,247].

Należy przy tym zwrócić uwagę na istotny aspekt metodyczny: badanie czterokulowe zostało przeprowadzone w temperaturze otoczenia zgodnie z wymaganiami normy ISO 20623. W literaturze wskazuje się, że właściwości tribologiczne, szczególnie w przypadku oleju rycynowego, mogą ulegać poprawie przy wyższych temperaturach [248,249]. Oznacza to, że interpretacja wyników tribologicznych uzyskanych w temperaturze otoczenia, powinna być ostrożna i uwzględniać możliwość zmiany mechanizmów ochrony w temperaturach bardziej reprezentatywnych dla pracy oleju w silniku.

Łączna interpretacja właściwości fizykochemicznych oraz wyników badań reologicznych i tribologicznych olejów w stanie świeżym jednoznacznie wskazuje, że żaden z analizowanych olejów roślinnych nie spełnia samodzielnie podstawowych wymagań stawianych olejom silnikowym typu TPEO przeznaczonym do pracy w warunkach wysokotemperaturowych, charakterystycznych dla czterosuwowego silnika średnioobrotowego typu MAN L32/40.

Oleje lniane i rzepakowy wykazują korzystną stabilność lepkościową w funkcji temperatury i szybkości ścinania, jednak ich niska lepkość w temperaturze 100 °C ogranicza możliwość bezpośredniego zastosowania jako oleje silnikowe. Olej rycynowy i olej mineralny charakteryzują się wyższą lepkością w wysokiej temperaturze, lecz większą wrażliwością lepkości na warunki temperaturowe oraz ścinanie.

Wyniki badań tribologicznych potwierdzają, że nawet oleje o korzystnym profilu reologicznym mogą wykazywać ograniczoną odporność na zużycie w warunkach smarowania granicznego, szczególnie w przypadku braku dodatków przeciwzużyciowych. Zestawienie tych obserwacji uzasadnia projektowanie mieszanin mineralno-roślinnych, umożliwiających połączenie stabilności reologicznej olejów roślinnych z odpornością eksploatacyjną składnika mineralnego.

## **8.2. INTERPRETACJA WYNIKÓW DLA OLEJÓW PO PROCESIE STARZENIA TERMICZNEGO**

Ocena stabilności właściwości oleju w czasie ekspozycji temperaturowej ma kluczowe znaczenie dla jego przydatności w układzie smarowania silnika okrętowego typu MAN L32/40, pracującego w warunkach długotrwałego obciążenia cieplnego. W niniejszej części zestawiono i zinterpretowano wyniki badań olejów po starzeniu termicznym (168 h i 336 h), koncentrując się na zmianach parametrów istotnych z punktu widzenia eksploatacyjnego. Analiza obejmuje: zmianę masy i obserwacje wizualne, lepkość kinematyczną (40 °C i 100 °C), wskaźnik lepkości, temperaturę zapłonu, charakterystykę reologiczną w warunkach ścinania oraz uzupełniająco stabilność składu pierwiastkowego. Takie ujęcie pozwala bezpośrednio określić, w jakim stopniu badane oleje

zachowują stabilność parametrów decydujących o pracy układu smarowania w czasie.

Zmiany masy próbek olejów w trakcie starzenia termicznego stanowią jeden z najbardziej ogólnych, a jednocześnie czułych wskaźników procesów degradacyjnych zachodzących w podwyższonej temperaturze [154,250]. Wyniki rozdzielają badane oleje na dwie grupy:

- oleje lniane i rzepakowy charakteryzuje stopniowy wzrost masy, silniejszy po 336 h niż po 168 h, co wskazuje na narastanie procesów prowadzących do tworzenia cięższych frakcji i/lub produktów o większej masie cząsteczkowej w miarę wydłużania ekspozycji [231,251,252],
- olej rycynowy i Marinol RG 1240 charakteryzuje ubytek masy w całym okresie starzenia, przy czym tempo ubytku po 336 h maleje względem pierwszej fazy (168 h), co jest zgodne z dominacją procesów związanych z utratą składników o większej lotności w początkowym etapie [229].

Ocena wizualna pełni rolę pomocniczą i potwierdza zróżnicowanie intensywności przemian. Najbardziej wyraźne zmiany barwy wystąpiły dla oleju lnianego (szczególnie po 336 h), co jest spójne z kierunkiem zmian masy oraz pogorszeniem właściwości w dalszych częściach analizy. Zmiana barwy oleju mineralnego może wynikać z przemian zachodzących w dodatkach uszlachetniających oleju podczas długotrwałej ekspozycji termicznej [253].

Zmiany lepkości kinematycznej olejów w temperaturach 40 °C i 100 °C stanowią kolejny wskaźnik przebiegu procesów starzenia termicznego, ponieważ bezpośrednio odzwierciedlają zmiany strukturalne zachodzące w objętości środka smarnego [18,254–256]. Wzrost lepkości jest zwykle konsekwencją reakcji utleniania, polimeryzacji oraz tworzenia produktów wysokocząsteczkowych, natomiast jej spadek może świadczyć o dominacji procesów parowania frakcji lekkich lub degradacji struktury dodatków uszlachetniających [256].

Wyniki badań pokazują wyraźną przewagę oleju mineralnego nad roślinnymi pod względem stabilności lepkościowej. Dla olejów roślinnych stwierdzono systematyczny wzrost lepkości wraz z czasem starzenia, zarówno w 40 °C, jak i 100 °C, przy czym zmiany są silniejsze w 40 °C. Ma to znaczenie z punktu widzenia pracy układu smarowania w stanach przejściowych np. przy rozruchu silnika. Dla oleju mineralnego Marinol RG 1240 lepkość w 40 °C pozostaje praktycznie niezmienna, a w 100 °C zmiany są niewielkie w porównaniu z olejami roślinnymi. Z punktu widzenia eksploatacji silnika jest to cecha pożądana dla pracy długotrwałej.

W obrębie olejów roślinnych najwyższą podatność na zmiany lepkości w 40 °C wykazuje olej rycynowy, natomiast oleje lniane i rzepakowy wykazują wzrost lepkości narastający wraz z czasem starzenia. Ten wynik jest spójny z obserwowanymi zmianami masy oraz późniejszym pogorszeniem właściwości reologicznych

Analiza zmian wskaźnika lepkości po starzeniu termicznym stanowi uzupełnienie oceny stabilności temperaturowej badanych olejów, ponieważ parametr ten odzwierciedla zależność lepkości w 40 °C i 100 °C.

W przypadku olejów roślinnych obserwowano stopniowe obniżanie wartości wskaźnika lepkości wraz z wydłużaniem czasu starzenia, najbardziej wyraźne dla oleju lnianego i rzepakowego. Zjawisko to wskazuje na wzrost wrażliwości lepkości na zmiany temperatury, co może prowadzić do większego zróżnicowania parametrów pracy oleju pomiędzy fazą rozruchu a warunkami temperatury nominalnej. Pomimo zaobserwowanego spadku, wartości VI dla oleju lnianego i rzepakowego pozostawały istotnie powyżej poziomu granicznego 95 wymaganego dla olejów typu TPEO, co potwierdza zachowanie korzystnej charakterystyki temperaturowej również po procesie starzenia.

Olej rycynowy wykazał jedynie niewielkie zmiany VI, jednak jego wartość w stanie świeżym była niższa od poziomu wymaganego dla olejów TPEO, co ogranicza możliwość jego samodzielnego zastosowania jako komponentu oleju silnikowego.

Odmienny charakter zmian stwierdzono dla oleju mineralnego Marinol RG 1240, dla którego odnotowano wzrost VI wraz z czasem starzenia. Zjawisko to wynika z różnej dynamiki zmian lepkości w 40 °C i 100 °C i nie musi oznaczać rzeczywistej poprawy właściwości użytkowych, lecz wskazuje na modyfikację proporcji zmian lepkości w analizowanych temperaturach.

Temperatura zapłonu jest parametrem uwzględnionym w wymaganiach eksploatacyjnych silnika MAN L32/40, dla oleju świeżego nie może być niższa niż 200 °C, natomiast wartości poniżej 185 °C są traktowane jako graniczne. W tym kontekście istotna jest nie tylko wartość bezwzględna tego parametru, ale również kierunek i skala jego zmian w czasie starzenia.

Wyniki wskazują na wyraźne zróżnicowanie odporności badanych olejów na długotrwałe oddziaływanie temperatury. Największą podatność na obniżenie temperatury zapłonu wykazują oleje lniane i rzepakowe. W obu przypadkach już po 168 godzinach obserwowany jest istotny spadek tego parametru, przy czym dla oleju rzepakowego zmiana ta jest największa spośród wszystkich badanych próbek. Wydłużenie czasu starzenia do 336 godzin nie powoduje dalszego gwałtownego pogorszenia w przypadku oleju lnianego (widoczna jest częściowa stabilizacja), natomiast w oleju rzepakowym utrzymuje się wyraźna redukcja temperatury zapłonu względem oleju świeżego.

Odmienne zachowuje się olej rycynowy, dla którego zmiany temperatury zapłonu pozostają minimalne nawet po 336 godzinach starzenia. Wskazuje to na wysoką stabilność tego parametru w przyjętych warunkach temperaturowych [18]. Tendencja ta pozostaje spójna z wcześniej obserwowaną relatywnie wysoką energią aktywacji lepkości oraz niewielkimi zmianami masy próbki w trakcie starzenia.

Jeszcze inny trend obserwuje się w oleju mineralnym, w którym temperatura zapłonu wzrasta wraz z czasem ekspozycji. Zjawisko to można interpretować jako efekt zmian frakcyjnych zachodzących w trakcie starzenia [229].

Z punktu widzenia wymagań silnika MAN L32/40 wszystkie badane oleje po starzeniu utrzymują temperaturę zapłonu powyżej poziomu minimalnego 200 °C. Jednak skala spadku w olejach lnianym i rzepakowym wskazuje na

większą wrażliwość tych olejów na długotrwałe oddziaływanie temperatury, co w warunkach eksploatacyjnych może oznaczać mniejszą rezerwę bezpieczeństwa w czasie użytkowania. Najwyższą stabilnością temperatury zapłonu w analizowanych warunkach charakteryzuje się olej rycynowy, natomiast olej mineralny wykazuje najbardziej przewidywalny kierunek zmian.

Analiza zależności lepkości dynamicznej od szybkości ścinania po starzeniu termicznym ma bezpośrednie znaczenie dla oceny zachowania oleju w węzłach tarcia silnika okrętowego typu MAN L32/40, takich jak łożyska główne i korbowodowe oraz strefa współpracy pierścieni tłokowych z tuleją cylindra. W tych obszarach olej podlega jednocześnie podwyższonej temperaturze i intensywnemu ścinaniu. W przeciwieństwie do stanu świeżego, w którym wszystkie oleje wykazywały zachowanie pseudoplastyczne ( $n < 1$ ), starzenie termiczne prowadzi do wyraźnego zróżnicowania ich odpowiedzi na naprężenia ścinające.

Najbardziej niekorzystne zmiany zaobserwowano w przypadku oleju lnianego. Po 168 godzinach, a szczególnie po 336 godzinach starzenia, następuje wyraźny wzrost lepkości dynamicznej, zwłaszcza przy niskich szybkościach ścinania. Oznacza to istotne zagęszczenie oleju, które w warunkach eksploatacyjnych może prowadzić do wzrostu oporów przepływu w układzie smarowania. Jednocześnie względne zmniejszanie się różnic lepkości przy wysokich szybkościach ścinania wskazuje, że struktura oleju ulega częściowemu osłabieniu pod wpływem intensywnych naprężeń. Przedwczesne zakończenie pomiarów po 336 godzinach, spowodowane osiągnięciem granicznych naprężeń ścinających aparatu, potwierdza znaczące pogorszenie właściwości reologicznych i wskazuje na ograniczoną stabilność tego oleju w warunkach dynamicznych.

Olej rycynowy wykazuje odmienny przebieg zmian. Po 168 godzinach obserwowany jest wzrost lepkości dynamicznej, jednak po 336 godzinach parametry modelu reologicznego wskazują na częściowe przejście w kierunku bardziej newtonowskiego charakteru płynięcia. W praktyce oznacza to, że mimo zagęszczenia w czasie, olej ten zachowuje zdolność do stabilnego przepływu przy wysokich szybkościach ścinania, co może mieć znaczenie w urządzeniach pracujących w podwyższonych temperaturach.

W przypadku oleju rzepakowego zmiany mają charakter mniej jednoznaczny. Po 168 godzinach widoczne jest zagęszczenie w całym zakresie szybkości ścinania, natomiast po 336 godzinach pojawia się rozbieżność między trendem lepkości kinematycznej a zachowaniem dynamicznym. Oznacza to, że mimo wzrostu lepkości w pomiarach statycznych, struktura oleju staje się mniej odporna na działanie naprężeń ścinających. Z punktu widzenia eksploatacji może to oznaczać większą zmienność parametrów filmu smarnego w warunkach zmiennego obciążenia.

Najbardziej stabilne i przewidywalne zachowanie reologiczne wykazuje olej mineralny Marinol RG 1240. Zmiany lepkości dynamicznej są niewielkie, a charakter płynięcia pozostaje zgodny z przyjętym modelem w całym okresie

starzenia. Oznacza to wysoką odporność na degradację w warunkach temperaturowych przyjętych w badaniu.

Uzyskane wyniki wskazują, że starzenie termiczne wpływa nie tylko na bezwzględną wartość lepkości, lecz także na stabilność reakcji oleju na obciążenia dynamiczne. W analizowanych warunkach olej lniany wykazuje największą podatność na degradację reologiczną, olej rzepakowy – umiarkowaną stabilność, natomiast olej rycynowy zachowuje relatywnie korzystne właściwości w warunkach intensywnego ścinania. Najwyższą przewidywalność zmian zapewnia olej mineralny.

Oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych po starzeniu termicznym ma znaczenie przede wszystkim z punktu widzenia diagnostyki eksploatacyjnej silnika. W praktyce okrętowej analiza pierwiastkowa oleju stanowi jedno z podstawowych narzędzi oceny zużycia elementów konstrukcyjnych oraz stabilności pakietu dodatków. W niniejszym etapie badań starzenie miało charakter bezkontaktowy, dlatego obserwowane zmiany należy interpretować jako efekt oddziaływania temperatury na sam olej, a nie jako skutek zużycia materiałów silnika.

Zastosowanie procedur statystycznych było konieczne ze względu na bardzo niskie poziomy stężeń (rzędu pojedynczych ppm). Pozwoliło to odróżnić zmiany systematyczne od wahań wynikających z niepewności pomiarowej. Jednocześnie należy podkreślić, że statystyczna istotność różnic nie zawsze oznacza ich istotność eksploatacyjną.

W oleju lnianym stwierdzono istotne zmiany wybranych pierwiastków (Al, Mg, K, Mo, Ti), jednak ich bezwzględne wartości pozostają bardzo niskie. Jednocześnie metale typowo związane z zużyciem elementów silnika (Cu, Fe, Pb, Zn) utrzymują się na poziomie 0 ppm. Oznacza to, że samo oddziaływanie temperatury, bez kontaktu z metalami, nie prowadzi do istotnych zmian składu pierwiastkowego oleju lnianego. W kontekście eksploatacji wskazuje to, że obserwowane pogorszenie właściwości reologicznych tego oleju wynika z przemian zachodzących w jego strukturze organicznej.

Podobny charakter mają zmiany w oleju rycynowym i rzepakowym. Choć w obu przypadkach odnotowano statystycznie istotne różnice dla wybranych pierwiastków, ich poziomy pozostają niskie i nie wskazują na powstawanie produktów typowych dla zużycia elementów konstrukcyjnych. Brak systematycznego wzrostu Fe, Cu czy Pb potwierdza, że starzenie termiczne w warunkach bezkontaktowych nie generuje sygnału diagnostycznego odpowiadającego rzeczywistej pracy silnika.

Odmienny obraz uzyskano dla oleju mineralnego Marinol RG 1240. W tym przypadku zmiany dotyczą przede wszystkim pierwiastków związanych z pakietem dodatków (Ca, P, Zn, Mo), a ich skala jest wyraźnie większa niż w olejach roślinnych. Oznacza to, że podwyższona temperatura wpływa na aktywność i formę chemiczną dodatków uszlachetniających. Z punktu widzenia eksploatacji istotne jest, że obserwowane zmiany nie wynikają

z kontaktu z metalami, lecz z przemian zachodzących w samym oleju, co może mieć znaczenie dla interpretacji wyników monitoringu olejowego w silniku.

Warto podkreślić, że w oleju mineralnym pojawiają się również statystycznie istotne zmiany pierwiastków klasyfikowanych diagnostycznie jako „zużyciowe”. W warunkach przeprowadzonego eksperymentu nie można ich jednak wiązać z rzeczywistym zużyciem elementów silnika typu MAN L32/40. Najbardziej prawdopodobne jest, że odzwierciedlają one zmiany rozpuszczalności lub transformacje dodatków pod wpływem temperatury.

Uzyskane wyniki wskazują, że samo starzenie termiczne, bez kontaktu z materiałami konstrukcyjnymi, nie prowadzi w olejach roślinnych do istotnych zmian składu pierwiastkowego, natomiast w oleju mineralnym wpływa głównie na składniki pakietu dodatków. Oznacza to, że w warunkach rzeczywistej eksploatacji interpretacja analizy pierwiastkowej musi uwzględniać zarówno wpływ temperatury, jak i kontakt z metalami oraz obecność dodatków uszlachetniających.

Starzenie termiczne w sposób istotny różnicuje stabilność badanych olejów. Największą podatność na degradację właściwości użytkowych wykazuje olej lniany, co potwierdzają jednocześnie zmiany lepkości, charakteru płynięcia oraz temperatury zapłonu. Olej rzepakowy charakteryzuje się umiarkowaną stabilnością, natomiast olej rycynowy zachowuje relatywnie korzystne właściwości w warunkach podwyższonej temperatury i intensywnego ścinania. Najwyższą przewidywalność i stabilność parametrów eksploatacyjnych wykazuje olej mineralny.

Uzyskane wyniki wskazują, że podwyższona temperatura, analizowana jako jedyny kontrolowany czynnik starzeniowy, powoduje mierzalne i zróżnicowane zmiany właściwości badanych olejów. Oznacza to, że nawet bez udziału ciśnienia, produktów spalania czy zanieczyszczeń mechanicznych, oddziaływanie cieplne samo w sobie może prowadzić do pogorszenia parametrów istotnych dla procesu smarowania.

W analizowanych warunkach czyste oleje roślinne wykazują ograniczoną stabilność parametrów eksploatacyjnych w czasie, szczególnie w zakresie lepkości oraz temperatury zapłonu. Wyniki te wskazują, że ich bezpośrednie zastosowanie jako samodzielnych olejów silnikowych do pracy w warunkach eksploatacji silnika okrętowego jest ograniczone, natomiast racjonalne jest rozpatrywanie ich jako komponentów mieszanin z olejem mineralnym.

### **8.3. INTERPRETACJA ODDZIAŁYWAŃ OLEJÓW Z METALAMI W WARUNKACH STARZENIA TERMICZNEGO**

Przeprowadzone badania wpływu starzenia olejów w obecności metali umożliwiły ocenę oddziaływań zachodzących na granicy faz metal-olej w warunkach podwyższonej temperatury. Zastosowanie dwuetapowej metodyki badawczej, obejmującej zarówno jednoczesny kontakt oleju z zestawem materiałów metalowych, jak i analizę oddzielnych oddziaływań trzech wybranych metali, pozwoliło na identyfikację najbardziej reaktywnych par olej-metal oraz

umożliwiło wnioskowanie o charakterze tych oddziaływań. Na podstawie zmian mas płytek oraz analizy składu pierwiastkowego olejów można wskazać, że obserwowane procesy obejmowały prawdopodobnie inicjowanie i przyspieszanie zjawisk korozyjnych na powierzchniach metalicznych, migrację jonów metali do fazy olejowej oraz adsorpcję produktów degradacji oleju na powierzchni metali, co wspólnie determinowało zmiany mas próbek i skład pierwiastkowy olejów po starzeniu.

W badaniach oddziaływania olejów z zestawem jedenastu metali pomiary mas płytek wskazały, że najbardziej nieprzyjaznym środowiskiem był olej lniany. Odnotowano w nim istotne ubytki masy stali niskowęglowej, stali ocynkowanej, cynku oraz ołowiu. Z punktu widzenia konstrukcji silnika typu MAN L32/40 ma to bezpośrednie znaczenie eksploatacyjne, ponieważ stal niskowęglowa stosowana jest w rurociągach olejowych i elementach napędowych pompy, warstwy ołowiowe stanowią część roboczą panewek łożyskowych, natomiast powłoki cynkowe, choć nie mają bezpośredniego kontaktu, to zabezpieczają elementy zewnętrzne instalacji olejowej. Zaobserwowane ubytki masy wskazują na zwiększoną reaktywność oleju lnianego wobec materiałów rzeczywiście występujących w układzie smarowania silnika.

W przypadku oleju rycynowego oraz oleju mineralnego zmiany masy płytek były wyraźnie mniejsze i ograniczały się głównie do mosiądzu, cynku oraz ołowiu, co wskazuje na umiarkowaną reaktywność tych olejów względem badanych metali. Olej rzepakowy okazał się najbardziej obojętny, nie zaobserwowano mierzalnych ubytków masy płytek metalowych, co świadczy o jego wysokiej kompatybilności materiałowej w analizowanych warunkach.

Wyniki analizy pierwiastków śladowych potwierdziły obserwacje wynikające z pomiarów mas płytek. Szczególnie wyraźną korelację stwierdzono w przypadku oleju lnianego, w którym zaobserwowano znaczny wzrost stężeń Fe, Pb oraz Zn. Obecność tych pierwiastków w oleju po procesie starzenia wskazuje na ich migrację z powierzchni metalicznych do fazy olejowej. Bardzo wysoki wzrost zawartości cynku (powyżej 360 ppm) należy wiązać z degradacją warstw cynkowych oraz elementów stalowych ocynkowanych, co pozostaje w zgodzie z zaobserwowanymi ubytkami masy tych płytek.

Olej rycynowy wykazał znacznie mniejszą podatność na zanieczyszczenie metaliczne, odnotowano jedynie niewielki wzrost zawartości Pb i Zn, co wskazuje na ograniczoną intensywność oddziaływań metal-olej w przyjętych warunkach starzenia. Jeszcze korzystniej wypadł olej rzepakowy, w którym zmiany stężeń pierwiastków miały charakter śladowy i mieściły się w granicach niepewności metody pomiarowej, potwierdzając jego wysoką kompatybilność materiałową.

Marinol RG 1240 wykazał wyraźny wzrost zawartości miedzi oraz cynku. Wzrost stężenia miedzi należy wiązać z oddziaływaniem z materiałami zawierającymi Cu (np. mosiądz, stopy łożyskowe). W przypadku cynku należy uwzględnić zarówno możliwą migrację z elementów ocynkowanych, jak i potencjalny wpływ dodatków uszlachetniających zawierających związki Zn, których obecność mogła wpływać na końcowy poziom tego pierwiastka.

Drugi etap badań umożliwił jednoznaczną identyfikację wpływu poszczególnych metali na badane oleje w warunkach starzenia termicznego. Żeliwo wykazało bardzo wysoką odporność na oddziaływanie wszystkich olejów roślinnych – nie stwierdzono ani ubytków masy płytek, ani migracji żelaza do fazy olejowej. Wynik ten ma istotne znaczenie praktyczne, ponieważ żeliwo stanowi podstawowy materiał konstrukcyjny kadłuba silnika oraz korpusu pompy oleju w jednostce typu MAN L32/40. Minimalny wzrost masy płytki żeliwnej zaobserwowany w oleju mineralnym może wskazywać na adsorpcję produktów utleniania oleju na powierzchni metalu, a nie na zachodzenie procesów korozyjnych.

Miedź okazała się metalem stabilnym pod względem zmian masy, jednak we wszystkich próbkach olejów starzonych w jej obecności odnotowano wzrost zawartości Cu w fazie olejowej. Wskazuje to na możliwość powierzchniowego rozpuszczania lub migracji niewielkich ilości miedzi bez istotnych zmian masy całkowitej płytki. Największą zdolność do ekstrakcji miedzi wykazał olej rzepakowy, natomiast najmniejszą – olej rycynowy.

Najbardziej niekorzystne oddziaływanie ponownie zaobserwowano w przypadku stali ocynkowanej w oleju lnianym. Znaczny spadek masy płytki oraz wysoki wzrost stężenia cynku w oleju wskazują na degradację warstwy cynkowej. W oleju mineralnym wzrost zawartości Zn był również obserwowany, jednak jego jednoznaczna interpretacja jest utrudniona ze względu na wysoką zawartość tego pierwiastka w oleju świeżym.

Zestawienie wyników obu etapów badań wskazuje, że rodzaj oleju w istotny sposób determinuje intensywność oddziaływań z metalami w warunkach starzenia termicznego. Olej lniany wykazał najwyższą reaktywność oraz największą podatność na zanieczyszczenie metaliczne, co w połączeniu z istotnymi zmianami właściwości reologicznych wskazuje na ograniczoną przydatność tego oleju jako składnika mieszanin przeznaczonych do pracy w warunkach długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury oraz kontaktu z materiałami konstrukcyjnymi silnika MAN L32/40. Olej rzepakowy oraz olej rycynowy charakteryzowały się korzystniejszym profilem oddziaływań metal-olej, przy czym olej rzepakowy wykazał najniższą skłonność do migracji pierwiastków metalicznych. Olej mineralny potwierdził natomiast podatność na zmiany składu pierwiastkowego w warunkach kontaktu z metalami, co pozostaje spójne z obserwowanymi zmianami w zakresie wybranych pierwiastków śladowych.

Podsumowanie wyników badań przedstawione w podrozdziale 7.4., oparte na analizie wykresu radarowego obejmującej właściwości fizykochemiczne, reologiczne oraz oddziaływania olej-metal, umożliwiło obiektywną ocenę stabilności badanych olejów w warunkach podwyższonej temperatury. Na tej podstawie do dalszych badań nad projektowaniem mieszanin mineralno-roślinnych wytypowano olej rzepakowy oraz olej rycynowy, natomiast olej lniany, ze względu na niekorzystny przebieg zmian właściwości oraz wysoką podatność na oddziaływania z metalami, został wyłączony z dalszego etapu prac.

## 8.4. INTERPRETACJA WYNIKÓW DLA MIESZANIN MINERALNO-ROŚLINNYCH

W niniejszym podrozdziale przedstawiono interpretację wyników badań dotyczących mieszanin wybranych olejów roślinnych (rycynowego i rzepakowego) z komercyjnym olejem mineralnym Marinol RG 1240, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu składu mieszaniny na kształtowanie jej właściwości fizykochemicznych, istotnych z punktu widzenia układu smarowania silnika typu MAN L32/40. Ocenę mieszanin oparto na trzech parametrach wybranych w punkcie 7.5.1.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na wyraźne zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi mieszanin a udziałem poszczególnych składników. Dominujący wpływ na kształtowanie właściwości końcowych wykazywał olej rzepakowy, co należy wiązać nie tylko z jego charakterystyką fizykochemiczną, lecz również z przyjętym zakresem stężeń, w którym jego maksymalny udział (20 %) był wyższy niż oleju rycynowego (10 %). Ograniczenie udziału oleju rycynowego przyjęto świadomie ze względu na jego wysoką lepkość w niskich temperaturach, mogącą prowadzić do pogorszenia właściwości przepływowych oleju w fazie rozruchu oraz do zwiększenia oporów hydrodynamicznych podczas pracy silnika.

Wzrost zawartości oleju rzepakowego w mieszaninach powodował obniżenie lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C, co wynika z niższej lepkości w porównaniu z olejem rycynowym i olejem mineralnym. Jednocześnie obserwowano wzrost wskaźnika lepkości, świadczący o poprawie stabilności lepkościowej w funkcji temperatury. Korzystny wpływ oleju rzepakowego widoczny był również w odniesieniu do wzrostu temperatury zapłonu.

W przypadku oleju rycynowego jego wpływ na właściwości mieszanin należy analizować w kontekście przyjętego w pracy ograniczonego zakresu stężeń (5-10 %). Z modeli regresji wynika, że składnik ten wykazuje dodatni wpływ na lepkość kinematyczną w 100 °C oraz umiarkowany wpływ na wskaźnik lepkości, przy czym siła tego oddziaływania jest mniejsza niż w przypadku oleju rzepakowego.

Istotnym etapem badań było opracowanie modeli matematycznych opisujących zależności pomiędzy składem mieszanin a trzema wybranymi właściwościami fizykochemicznymi: lepkością kinematyczną w temperaturze 100 °C, wskaźnikiem lepkości oraz temperaturą zapłonu. Jakość dopasowania modeli oceniano na podstawie podstawowych miar statystycznych, w tym współczynnika determinacji oraz poziomu istotności. Lepkość kinematyczna w temperaturze 100 °C oraz wskaźnik lepkości zostały opisane z wykorzystaniem modeli liniowych, natomiast dla temperatury zapłonu najlepsze dopasowanie uzyskano przy zastosowaniu modelu specjalnego kubicznego.

Analiza statystyczna wykazała, że dopasowanie modeli do danych empirycznych było wystarczające dla celów interpretacyjnych i predykcyjnych w analizowanym zakresie składu. Najniższą wartość współczynnika determinacji uzyskano dla modelu temperatury zapłonu ( $R^2 \approx 0,37$ ), co wynika z niewielkiego

zakresu zmienności temperatury zapłonu w badanym obszarze składu. Pomimo tego model zachował istotność statystyczną, co uzasadnia jego wykorzystanie w analizach predykcyjnych.

Weryfikacja modeli przeprowadzona na podstawie trzech niezależnych mieszanin potwierdziła ich przydatność prognostyczną. Najlepszą zgodność z danymi empirycznymi uzyskano dla modelu lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C, natomiast w przypadku wskaźnika lepkości oraz temperatury zapłonu, błędy predykcji mieściły się w zakresach uznawanych za akceptowalne w badaniach technologicznych.

Końcowym etapem badań było wyznaczenie składu mieszaniny charakteryzującej się najbardziej zrównoważonym zestawieniem analizowanych właściwości, z wykorzystaniem metody funkcji użyteczności. Na podstawie wartości globalnej funkcji użyteczności określono wariant składu obejmujący 5 % oleju rycynowego, 13,26 % oleju rzepakowego oraz 81,74 % oleju mineralnego. Dla tego składu uzyskano lepkość kinematyczną w temperaturze 100 °C równą 12,6 mm<sup>2</sup>/s, wskaźnik lepkości 109,4 oraz temperaturę zapłonu 234,9 °C. Wszystkie analizowane parametry mieściły się w przyjętych zakresach dopuszczalnych, zgodnych z wymaganiami producenta silnika MAN L32/40 oraz klasy lepkościowej SAE 40, co potwierdza zasadność zaproponowanego składu.

Wyniki te wskazują, że czyste oleje roślinne, wykazujące ograniczoną stabilność w warunkach podwyższonej temperatury, mogą zostać efektywnie wykorzystane jako komponenty mieszanin z olejem mineralnym. Racjonalne projektowanie proporcji składników pozwala na osiągnięcie kompromisu pomiędzy udziałem surowców odnawialnych a stabilnością parametrów istotnych dla trwałości układu smarowania okrętowego silnika średnioobrotowego.

Przedstawione rezultaty potwierdzają, że poprzez racjonalne projektowanie proporcji składników możliwe jest opracowanie mieszanin mineralno-roślinnych spełniających założone wymagania. Jednocześnie należy podkreślić, że w ramach niniejszej pracy uwzględniono wyłącznie wybrane właściwości fizykochemiczne, bez analizy długoterminowej stabilności, odporności na procesy utleniania oraz charakterystyki tribologicznej, co wyznacza naturalne kierunki dalszych badań.

## 9. KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ

Wyniki uzyskane w niniejszej rozprawie stanowią podstawę do kontynuacji badań nad zastosowaniem olejów roślinnych jako dodatków do olejów smarnych przeznaczonych do czterosuwowych, średnioobrotowych silników jednostek pływających. Zaproponowane kierunki dalszych badań stanowią naturalne rozwinięcie celu głównego rozprawy. W szczególności dalsze prace badawcze powinny obejmować następujące zagadnienia:

- a) Rozszerzenie zakresu ocenianych właściwości fizykochemicznych. Pomimo że zastosowane wskaźniki w całej pracy, dostarczają wielu istotnych informacji o potencjale eksploatacyjnym badanych olejów roślinnych, zaleca się rozszerzenie zakresu ocen o dodatkowe parametry. W szczególności rekomenduje się uwzględnienie następujących właściwości:
  - stabilność oksydacyjna - jednym z ważnych kierunków dalszych badań powinno być określenie odporności olejów roślinnych na utlenianie, przy zastosowaniu standardowych metod. Stabilność oksydacyjna warunkuje długoterminową trwałość olejów naturalnych w środowiskach wysokotemperaturowych, typowych dla układów smarowania silników spalinowych,
  - zawartość wody - zaleca się bezpośredni pomiar zawartości wody w olejach roślinnych, zarówno przed, jak i po testach eksploatacyjnych. Obecność wilgoci, szczególnie w obecności nienasyconych kwasów tłuszczowych, może prowadzić do przyspieszenia procesów korozyjnych. Precyzyjne oznaczenie zawartości wody umożliwi ocenę jej wpływu na trwałość i właściwości antykorozyjne oleju,
  - tendencja do tworzenia osadów i filmów powierzchniowych - należy ocenić skłonność olejów do tworzenia osadów, nagarów oraz filmów na powierzchniach metalicznych w warunkach podwyższonej temperatury oraz obciążenia mechanicznego. Obserwacja przebarwień i produktów degradacji może dostarczyć informacji o tendencjach do tworzenia osadów zakłócających pracę układu smarowania,
  - kompatybilność materiałowa - istotnym aspektem dalszej oceny wybranych olejów powinno być rozszerzenie badań o analizę ich kompatybilności z materiałami wykorzystywanymi do produkcji uszczelnień oraz elementów elastomerowych silnika spalinowego. Interakcje chemiczne pomiędzy składnikami oleju a materiałami uszczelniającymi mogą prowadzić do degradacji tych komponentów, utraty szczelności układu oraz potencjalnych awarii eksploatacyjnych.
- b) W celu uzupełnienia oceny właściwości opracowanej mieszaniny mineralno-roślinnej zasadne jest przeprowadzenie badań jej trwałości w warunkach starzenia termicznego, analogicznych do zastosowanych dla olejów składowych.
- c) Wyniki badań mieszanin mineralno-roślinnych wskazują, że w analizowanym zakresie ich składu, wpływ oleju rzepakowego był bardziej

jednoznaczny niż wpływ oleju rycynowego, co wynika m.in. z ograniczonego udziału oleju rycynowego w mieszaninach oraz nakładających się oddziaływań składników. W związku z tym zasadne jest przeprowadzenie dodatkowych badań ukierunkowanych na pełniejszą ocenę roli oleju rycynowego poprzez rozszerzenie zakresu jego udziału w mieszaninie lub zastosowanie układu badań umożliwiającego ograniczenie wpływu pozostałych zmiennych składu. Pozwoli to na bardziej jednoznaczne określenie charakteru i siły oddziaływania oleju rycynowego na właściwości mieszanin, a także na weryfikację i ewentualne doprecyzowanie opracowanego modelu w szerszym zakresie.

- d) Analiza biodegradowalności i toksyczności środowiskowej – ze względu na naturalne pochodzenie oleje roślinne charakteryzują się z reguły wyższą biodegradowalnością niż klasyczne oleje mineralne. Jednak w przypadku mieszanin mineralno-roślinnych konieczna jest szczegółowa ocena ich oddziaływania na środowisko wodne i glebowe. Zasadne jest przeprowadzenie kompleksowych badań biodegradowalności i toksyczności środowiskowej opracowanej mieszaniny, z uwzględnieniem jej rzeczywistego składu oraz możliwych produktów degradacji.
- e) W celu weryfikacji uzyskanych wyników laboratoryjnych zasadne jest przeprowadzenie badań w warunkach zbliżonych do rzeczywistej eksploatacji silników okrętowych. Rekomenduje się realizację testów na hamowni lub pokładowych, w których wybrana mieszanina mineralno-roślinna zostanie poddana długotrwałemu oddziaływaniu podwyższonych temperatur, zmiennych obciążeń mechanicznych oraz sił ścinających charakterystycznych dla pracy układu smarowania silnika. Badania te powinny obejmować w szczególności:
- monitorowanie podstawowych parametrów pracy silnika oraz warunków pracy oleju,
  - ocenę zmian właściwości oleju w trakcie eksploatacji oraz jego podatności na degradację,
  - analizę zużycia elementów współpracujących układu smarowania,
  - ocenę skłonności do tworzenia osadów w obszarach krytycznych silnika.
- Wyniki takich badań będą miały kluczowe znaczenie dla walidacji skuteczności mieszanin mineralno-roślinnych.
- f) Uwzględnienie w wielokryterialnej analizie zużytych olejów spożywczych, które stanowią istotny surowiec wtórny w kontekście zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki o obiegu zamkniętym. Ich potencjalne zastosowanie jako składników mieszanin olejowych wpisuje się w założenia zielonej chemii, umożliwiając ograniczenie ilości odpadów oraz zmniejszenie zapotrzebowania na surowce pierwotne.
- g) Badania nad synergia mieszanin mineralno-roślinnych z nowoczesnymi technologiami napędowymi mogą otworzyć nowe możliwości zastosowań olejów roślinnych poza sektorem morskim, m.in. w transporcie drogowym, maszynach rolniczych, sprzęcie budowlanym oraz w systemach zasilanych

biopaliwami. Ocena tej synergii powinna obejmować wpływ warunków pracy charakterystycznych dla takich układów, takich jak krótkie cykle cieplne, szybkie zmiany obciążeń czy obecność zaawansowanych systemów sterowania, na właściwości fizykochemiczne oleju, jego degradację oraz trwałość filmu smarnego. Wyniki takich analiz, prowadzone z wykorzystaniem opracowanego podejścia modelowego, mogą stanowić punkt wyjścia do projektowania środków smarnych nowej generacji, łączących proekologiczne pochodzenie z wysoką kompatybilnością technologiczną.

## 10. Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych, analiz statystycznych oraz modelowania matematycznego sformułowano następujące wnioski:

1. Dodatek wybranych olejów roślinnych do oleju mineralnego umożliwia uzyskanie mieszanin spełniających wymagania klasy lepkości SAE 40 oraz podstawowe kryteria olejów typu TPEO dla silników okrętowych średnioobrotowych.
2. Spośród dziesięciu analizowanych olejów roślinnych, na podstawie wielokryterialnych metod AHP i OPTIMUM, najwyższy potencjał aplikacyjny na etapie wstępnej selekcji wykazały: olej lniany, olej rycynowy oraz olej rzepakowy.
3. Badania reologiczne i tribologiczne olejów w stanie przed procesem starzenia wykazały zróżnicowane właściwości użytkowe olejów roślinnych: olej rzepakowy charakteryzował się najwyższą stabilnością lepkościową w funkcji temperatury i szybkości ścinania, olej lniany wykazywał najlepsze właściwości smarne w warunkach zacierania, natomiast olej rycynowy przejawiał niski wskaźnik lepkości, co ograniczyło jego dopuszczalny udział w mieszaninach olejowych.
4. W wyniku badań starzeniowych stwierdzono, że olej rzepakowy wykazywał najwyższą odporność na degradację termiczną oraz stabilność badanych właściwości fizykochemicznych, natomiast olej lniany cechował się niską stabilnością termiczną i mógł negatywnie oddziaływać na trwałość materiałów konstrukcyjnych silnika, zwłaszcza w obecności metali, co przesądziło o jego wykluczeniu z dalszych etapów projektowania mieszanin.
5. Na podstawie analizy korelacyjnej lepkość kinematyczna w temperaturze 100 °C została uznana za najczulszy i statystycznie istotny parametr opisujący zmiany właściwości olejów w procesie starzenia. W odniesieniu do wymagań klasy lepkościowej SAE 40 oraz specyfikacji olejów typu TPEO parametr ten, wraz ze wskaźnikiem lepkości i temperaturą zapłonu, został przyjęty jako podstawa dalszej oceny jakości mieszanin.
6. Analizy statystyczne wykazały istotny wpływ zarówno oleju rzepakowego, jak i rycynowego na właściwości mieszanin. Olej rzepakowy w największym stopniu kształtował wskaźnik lepkości oraz obniżał lepkość kinematyczną w 100 °C, natomiast olej rycynowy wykazywał działanie stabilizujące lepkość w kierunku wymagań klasy SAE 40. Zmiany temperatury zapłonu były istotne statystycznie, jednak ich zakres zmienności pozostawał ograniczony.
7. Opracowano narzędzie prognostyczne do przewidywania właściwości mieszanin olejowych z wykorzystaniem planowania eksperymentu dla mieszanin z ograniczeniami oraz modeli matematycznych. Modele lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C oraz wskaźnika lepkości wykazały wysoką zgodność z danymi empirycznymi, natomiast model temperatury

- zapłonu, mimo niższego współczynnika determinacji, zachował użyteczność prognostyczną.
8. Wyznaczono skład mieszaniny mineralno-roślinnej charakteryzujący się najkorzystniejszym zestawem właściwości fizykochemicznych: 5 % oleju rycynowego, 13,26 % oleju rzepakowego oraz 81,74 % oleju mineralnego Marinol RG 1240. Mieszanina ta osiągnęła lepkość kinematyczną w 100 °C równą 12,6 mm<sup>2</sup>/s, wskaźnik lepkości 109,4 oraz temperaturę zapłonu 234,9 °C. Uzyskane wartości spełniają wymagania klasy lepkościowej SAE 40 oraz specyfikacji olejów typu TPEO, a jednocześnie zapewniają warunki sprzyjające wytworzeniu i utrzymaniu stabilnego filmu hydrodynamicznego w łożyskach ślizgowych silnika MAN L32/40.
  9. Wskazano zasadność rozszerzenia badań o długoterminowe testy eksploatacyjne w warunkach rzeczywistych, ocenę biodegradowalności mieszanin oraz ich wpływu na elementy konstrukcyjne silnika w celu kompleksowej walidacji uzyskanych wyników.

## 11. LITERATURA

- [1] Boichenko S V, Yakovlieva A V, Vovk OO, Radomska MM, Cherniak LM, Shkilniuk IO. Fundamentals of Chemmotology. Kyiv: National Aviation University,; 2019.
- [2] Malinowska M. Assessment of the degree of deterioration of trunk piston engine oil used in the engine 6AL20/24. *Journal of KONES Powertrain and Transport* 2016;23:319–26. <https://doi.org/10.5604/12314005.1217242>.
- [3] Sarma RN, Vinu R. Current Status and Future Prospects of Biolubricants: Properties and Applications. *Lubricants* 2022;10. <https://doi.org/10.3390/lubricants10040070>.
- [4] Xiao H, Qi L, Shi J, Li S, Tang R, Zuo D, et al. Reliability Assessment of Ship Lubricating Oil Systems Through Improved Dynamic Bayesian Networks and Multi-Source Data Fusion. *Applied Sciences (Switzerland)* 2025;15. <https://doi.org/10.3390/app15105310>.
- [5] Salimon J, Salih N, Yousif E. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2010;112:519–30. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900205>.
- [6] Mobarak HM, Niza Mohamad E, Masjuki HH, Kalam MA, Al Mahmud KAH, Habibullah M, et al. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014;33:34–43. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.062>.
- [7] Cecilia JA, Plata DB, Saboya RMA, de Luna FMT, Cavalcante CL, Rodríguez-Castellón E. An overview of the biolubricant production process: Challenges and future perspectives. *Processes* 2020;8. <https://doi.org/10.3390/pr8030257>.
- [8] Salih N, Salimon J. A review on eco-friendly green biolubricants from renewable and sustainable plant oil sources. *Biointerface Res Appl Chem* 2021;11:13303–27. <https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1330313327>.
- [9] Malinowska M. The full or partial replacement of mineral marine engine oil with vegetable oil, on the example of rapeseed oil. *Journal of KONES Powertrain and Transport* 2017;24. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0010.2821>.
- [10] Malinowska M. The Full or Partial Replacement of Commercial Marine Engine Oil with Bio Oil, on the Example of Linseed Oil. *Journal of KONES* 2019;26:129–35. <https://doi.org/10.2478/kones-2019-0066>.
- [11] Barboza ABV, Dinesha P, Rosen MA. Effect of green fuel and green lubricant with metallic nanoparticles on emissions of HC, CO, NOx, and smoke for a compression ignition engine. *Environmental Science and Pollution Research* 2023;30:91344–54. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28645-z>.
- [12] Nogales-Delgado S, María Encinar J, Félix González J. A Review on Biolubricants Based on Vegetable Oils through Transesterification and the Role of Catalysts: Current Status and Future Trends. *Catalysts* 2023. <https://doi.org/10.20944/preprints202308.1505.v1>.
- [13] Shah R, Woydt M, Zhang S. The economic and environmental significance of sustainable lubricants. *Lubricants* 2021;9:1–11. <https://doi.org/10.3390/lubricants9020021>.
- [14] Patel JR, Chauhan K V, Rawal S, Patel NP, Subhedar D. Advances and Challenges in Bio-Based Lubricants for Sustainable Tribological Applications: A

- Comprehensive Review of Trends, Additives, and Performance Evaluation 2025. <https://doi.org/10.3390/lubricants>.
- [15] Ghosh P, Karmakar G. Evaluation of sunflower oil as a multifunctional lubricating oil additive. *International Journal of Industrial Chemistry* 2014;5:1–10. <https://doi.org/10.1007/s40090-014-0007-7>.
- [16] Perez JM, Rudnick LR, Erhan SZ, Sharma BK, Kohli K. *Natural Oils as Lubricants. Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants*, CRC Press; 2020, p. 387–98. <https://doi.org/10.1201/9781315158150-23>.
- [17] Uppar R, Dinesha P, Kumar S. A critical review on vegetable oil-based bio-lubricants: preparation, characterization, and challenges. *Environ Dev Sustain* 2023;25:9011–46. <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02669-w>.
- [18] Fox NJ, Stachowiak GW. Vegetable oil-based lubricants-A review of oxidation. *Tribol Int* 2007;40:1035–46. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.10.001>.
- [19] Flores Cuautle J de JA, Sandoval González OO, González Morán CO, Rodríguez Jarquin JP, Trujillo Romero CJ, Lara Hernandez G. Effect of sunflower, almond, and rapeseed oils as additives on thermal properties of a machinery oil. *Applied Sciences (Switzerland)* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/app11167441>.
- [20] Reddy KSVK, Kabra N, Kunchum U, Vijayakumar T. Experimental Investigation on Usage of Palm Oil as a Lubricant to Substitute Mineral Oil in CI Engines. *Chinese Journal of Engineering* 2014;2014:1–5. <https://doi.org/10.1155/2014/643521>.
- [21] Basiron J, Abdollah MF Bin, Abdullah MIC, Amiruddin H. Lubricant mechanisms of eco-friendly lubricant blended with mineral oil for steel-steel contact. *Tribol Int* 2023;186. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108653>.
- [22] Balamurugan K, Kanagasabapathy N, Mayilsamy K. Studies on soya bean oil based lubricant for diesel engines. *J Sci Ind Res (India)* 2010;69:794–7.
- [23] Arumugam S, Ellappan R, Sriram G. Degradation of engine components upon exposure to chemically modified vegetable oil - Based automotive lubricant. *Journal of the Indian Chemical Society* 2021;98. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100227>.
- [24] Karthikeyan KMB, Vijayanand J, Arun K, Rao VS. Thermophysical and wear properties of eco-friendly nano lubricants. *Mater. Today Proc.*, vol. 39, Elsevier Ltd; 2020, p. 285–91. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.128>.
- [25] Mujtaba MA, Kalam MA, Masjuki HH, Soudagar MEM, Khan HM, Fayaz H, et al. Effect of palm-sesame biodiesel fuels with alcoholic and nanoparticle additives on tribological characteristics of lubricating oil by four ball tribo-tester. *Alexandria Engineering Journal* 2021;60:4537–46. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.03.017>.
- [26] Gul M, Zulkifli NWM, Masjuki HH, Kalam MA, Mujtaba MA, Harith MH, et al. Effect of TMP-based-cottonseed oil-biolubricant blends on tribological behavior of cylinder liner-piston ring combinations. *Fuel* 2020;278. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118242>.
- [27] Bongfa B, Syahrullail S, Hamid MKA, Samin PM, Adeoti MO. Coconut-Castor oil blend as sustainable basestock for IC engine oils: The low-temperature fluidity. *Proceedings of ICGET* 2018:124–8.
- [28] Pathmasiri TKKS, Perera GIP, Gallage R. Investigation of palm-castor oil blends as base stocks of bio-lubricants for industrial applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 2022;44:1354–74. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1643425>.

- [29] Agrawal SM, Lahane S, Patil NG, Brahmankar PK. Experimental investigations into wear characteristics of M2 steel using cotton seed oil. *Procedia Eng.*, vol. 97, Elsevier Ltd; 2014, p. 4–14. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.218>.
- [30] Singh Y. Tribological behavior as lubricant additive and physiochemical characterization of *Jatropha* oil blends. *Friction* 2015;3:320–32. <https://doi.org/10.1007/s40544-015-0095-1>.
- [31] Khalid Z, Ali M. Modification and Comprehensive Review on Vegetable oil as Green Lubricants (Bio-lubricants). *International Journal of Research Publications* 2020;61. <https://doi.org/10.47119/ijrp100611920201437>.
- [32] Krupowies J. Analiza zmian parametrów użytkowych olejów smarowych okrętowych silników pomocniczych. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Szczecinie* 2004;1:411–22.
- [33] Krupowies J. Analiza statystyczna zmian parametrów eksploatacyjnych olejów smarowych okrętowych silników spalinowych. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Szczecinie* 2005;5:331–47.
- [34] Krupowies J. Analiza zmian właściwości użytkowych olejów smarowych firmy BP w czasie ich eksploatacji. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Szczecinie* 2006;82:309–18.
- [35] Shankar R, Jung JH, Loh A, An JG, Ha SY, Yim UH. Environmental significance of lubricant oil: A systematic study of photooxidation and its consequences. *Water Res* 2020;168:115183. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.115183>.
- [36] Zainal NA, Zulkifli NWM, Gulzar M, Masjuki HH. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;82:80–102. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.004>.
- [37] Hamnas A, Unnikrishnan G. Bio-lubricants from vegetable oils: Characterization, modifications, applications and challenges – Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2023;182. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113413>.
- [38] European Commission. A Clean Planet for all A European strategic long-term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy. 2018.
- [39] Kulovesi K, Oberthür S, van Asselt H, Savaresi A. The European Climate Law: Strengthening EU Procedural Climate Governance? *Journal of Environmental Law* 2024;36:23–42. <https://doi.org/10.1093/JEL/EQAD034>.
- [40] Chan CH, Tang SW, Mohd NK, Lim WH, Yeong SK, Idris Z. Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;93:145–57. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.05.024>.
- [41] Nowak P, Kucharska K, Kamiński M. Ecological and health effects of lubricant oils emitted into the environment. *Int J Environ Res Public Health* 2019;16. <https://doi.org/10.3390/ijerph16163002>.
- [42] Hájek M, Vávra A, De Paz Carmona H, Kocík J. The Catalysed Transformation of Vegetable Oils or Animal Fats to Biofuels and Bio-Lubricants: A Review. *Catalysts* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/catal>.
- [43] Selim MYE, Ghannam MT, Abdo BN, Attai YA, Radwan MS. Raw Jojoba Oil as a Sustainable Fuel to Diesel Engines and Comparison with Diesel Fuel. *Energies (Basel)* 2022;15. <https://doi.org/10.3390/en15165770>.
- [44] Broniarz-Press L, Różańska S, Kmiecik J. Analiza reologiczna paliw i biopaliw ciekłych. *Inż Ap Chem* 2013;52:159–60. <https://doi.org/10.4271/890012>.

- [45] Dixit S, Kanakraj S, Rehman A. Linseed oil as a potential resource for bio-diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012;16:4415–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.042>.
- [46] Muślewski Ł, Markiewicz M, Pająk M, Kałaczyński T, Kolar D. Analysis of the Use of Fatty Acid Methyl Esters as an Additive to Diesel Fuel for Internal Combustion Engines. *Energies* 2021, Vol 14, Page 7057 2021;14:7057. <https://doi.org/10.3390/EN14217057>.
- [47] Markiewicz M, Aleksandrowicz P, Muślewski Ł, Pająk M. Testing and Analysis of Selected Operating Parameters of a Vehicle Powered by Fuel with the Addition of Biocomponents. *Energies* 2023, Vol 16, Page 3159 2023;16:3159. <https://doi.org/10.3390/EN16073159>.
- [48] Markiewicz M, Muslewski L, Pajak M. Impact Level of Selected Fuel Mixtures on the Natural Environment. *SAE Int J Engines* 2023;16:1009–24. <https://doi.org/10.4271/03-16-08-0056>.
- [49] Markiewicz M, Muślewski Ł. Survey performance and emission parameters of diesel engine powered by diesel oil and fatty acid methyl esters using fuzzy logic techniques. *Fuel* 2020;277:118179. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.118179>.
- [50] Żółty M, Krasodomski W. Stabilność oksydacyjna estrów metylowych kwasów tłuszczowych stanowiących samoistne paliwo lub biokomponent olejów napędowych. *Nafta-Gaz* 2018;74:399–405. <https://doi.org/10.18668/NG.2018.05.08>.
- [51] Vrabie SE, Scarpete E, Zbarcea SE. Vegetable oils as alternative fuel for new generation of diesel engines. A review. *Trans Motauto World* 2016;1:18–22.
- [52] Szczypiński-Sala W. Niektóre własności mieszanin olejów roślinnych i paliw do silników o zapłonie samoczynnym. *Czasopismo Techniczne Mechanika* 2012;3–M:209–18.
- [53] Panchal TM, Patel A, Chauhan DD, Thomas M, Patel J V. A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017;70:65–70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.105>.
- [54] Nagendramma P, Kaul S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012;16:764–74. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.002>.
- [55] Sanjurjo C, Rodríguez E, Viesca JL, Battez AH. Influence of Molecular Structure on the Physicochemical and Tribological Properties of Biolubricants: A Review. *Lubricants* 2023;11:380. <https://doi.org/10.3390/lubricants11090380>.
- [56] Karmakar G, Ghosh P, Sharma BK. Chemically modifying vegetable oils to prepare green lubricants. *Lubricants* 2017;5. <https://doi.org/10.3390/lubricants5040044>.
- [57] Negi P, Singh Y, Tiwari K. A review on the production and characterization methods of bio-based lubricants. *Mater. Today Proc.*, vol. 46, Elsevier Ltd; 2021, p. 10503–6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1211>.
- [58] Ijaz Malik MA, Kalam MA, Mujtaba MA, Almomani F. A review of recent advances in the synthesis of environmentally friendly, sustainable, and nontoxic bio-lubricants: Recommendations for the future implementations. *Environ Technol Innov* 2023;32. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103366>.
- [59] Raof NA, Hamid HA, Mohamad Aziz NA, Yunus R. Prospects of Plant-Based Trimethylolpropane Esters in the Biolubricant Formulation for Various

- Applications: A Review. *Front Mech Eng* 2022;8.  
<https://doi.org/10.3389/fmech.2022.833438>.
- [60] Opia AC, Abdollah MF Bin, Hamid MKA, Veza I. A Review on bio-lubricants as an alternative green product: Tribological performance, mechanism, challenges and future opportunities. *Tribology Online* 2023;18:18–33.  
<https://doi.org/10.2474/trol.18.18>.
- [61] Gomna A, Edem N'tsoukpoe K, Le Pierrès<sup>2</sup> N, Coulibaly Y. Review of vegetable oils behaviour at high temperature for solar plants: stability, properties and current applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2019;200.
- [62] Drabik J, Kozdrach R, Wolszczak M, Duszyński G, Piątkowski M. The comparative analysis of ecological lubricants. *Tribologia* 2022;302:17–22.  
<https://doi.org/10.5604/01.3001.0016.1604>.
- [63] Murru C, Badía-Laiño R, Díaz-García ME. Oxidative Stability of Vegetal Oil-Based Lubricants. *ACS Sustain Chem Eng* 2021;9:1459–76.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06988>.
- [64] Zwierzycki W, Górny K. Trends in the process of greening lubricants. *Tribologia* 2020;290:91–8. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0014.3744>.
- [65] Frydrych J, Kołodziejczyk K. Badanie wpływu biokomponentów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego na smarność oleju napędowego niskosiarkowego. *Chemik* 2010;64.
- [66] Hassan M, Ani FN, Syahrullail S. The Tribological Characteristics of RBD Palm Olein with Jatropha Oil Blend Using Four-Ball Tribotester with Different Normal Loads. *Applied Mechanics and Materials* 2016;819:499–503.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.819.499>.
- [67] Lou A. Biobased - Biodegradable - Environmentally aware lubricants. *Lube Magazine* 2018;147:34–9.
- [68] Kalam MA, Masjuki HH, Cho HM, Mosarof MH, Mahmud MI, Chowdhury MA, et al. Influences of thermal stability, and lubrication performance of biodegradable oil as an engine oil for improving the efficiency of heavy duty diesel engine. *Fuel* 2017;196:36–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.071>.
- [69] Luna FMT, Cavalcante JB, Silva FON, Cavalcante CL. Studies on biodegradability of bio-based lubricants. *Tribol Int* 2015;92:301–6.  
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.007>.
- [70] Samarth NB, Mahanwar PA. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review. *Open Journal of Organic Polymer Materials* 2015;05:1–22. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2015.51001>.
- [71] Mroczkowska A, Skowroński J, Stępień A. Modification of vegetable oil for heating purposes. *PROBLEMY EKSPLOATACJI – MAINTENANCE PROBLEMS* 2013;3:191–7.
- [72] Golimowski W, Golimowska R. Wpływ depresatorów na lepkość dynamiczną surowych olejów roślinnych. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 2013;58.
- [73] Mawatari T, Fukuda R, Mori H, Mia S, Ohno N. High pressure rheology of environmentally friendly. *Tribol Lett* 2013;51:273–80.  
<https://doi.org/10.1007/s11249-013-0180-4>.
- [74] Sharma BK, Karmakar G, Shah R, Ghosh P, Sarker MI, Erhan SZ. Sustainable Lubricant Formulations from Natural Oils: A Short Review. *Green Chemistry and Green Materials from Plant Oils and Natural Acids* 2023:170–93.  
<https://doi.org/10.1039/BK9781837671595-00170>.

- [75] Berman D. Plant-Based Oils for Sustainable Lubrication Solutions—Review. *Lubricants* 2024;12. <https://doi.org/10.3390/lubricants12090300>.
- [76] Yin X, Zhang D, Pang H, Zhang B, Liu D. The Combined Use of Simulation and Friction and Wear Experiments in the Research of Green Lubricants. *Lubricants* 2025;13:259. <https://doi.org/10.3390/lubricants13060259>.
- [77] Nowak P, Kucharska K, Kamiński M. Metody kontroli olejów smarowych emitowanych do środowiska. XIV Konferencja DLA MIASTA I ŚRODOWISKA – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, Warszawa: 2018.
- [78] Chowdary K, Kotia A, Lakshmanan V, Elsheikh AH, Ali MKA. A review of the tribological and thermophysical mechanisms of bio-lubricants based nanomaterials in automotive applications. *J Mol Liq* 2021;339. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116717>.
- [79] Sankaranarayanan R, N. RJH, J. SK, Krolczyk GM. A comprehensive review on research developments of vegetable-oil based cutting fluids for sustainable machining challenges. *J Manuf Process* 2021;67:286–313. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.05.002>.
- [80] Vasudevan B, Nagarajan L, Nachippan NM, Mahadevan S. Vegetable oils in minimum quantity lubrication:a comparative analysis of properties and performance. *Interactions* 2024;245.<https://doi.org/10.1007/s10751-024-02070-1>.
- [81] Mannekote JK, Kailas S V., Venkatesh K, Kathyayini N. Environmentally friendly functional fluids from renewable and sustainable sources-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;81:1787–801. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.274>.
- [82] Patil CK, Jung DW, Jirmali HD, Baik JH, Gite V V., Hong SC. Nonedible vegetable oil-based polyols in anticorrosive and antimicrobial polyurethane coatings. *Polymers (Basel)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13183149>.
- [83] Singh Y, Sharma A, Singla A. Non-edible vegetable oil–based feedstocks capable of bio-lubricant production for automotive sector applications—a review. *Environmental Science and Pollution Research* 2019;26:14867–82. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05000-9>.
- [84] Atabani AE, Silitonga AS, Ong HC, Mahlia TMI, Masjuki HH, Badruddin IA, et al. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013;18:211–45. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>.
- [85] Samuel Gemsprim M, Babu N, Udhayakumar S. Tribological evaluation of vegetable oil-based lubricant blends. *Mater. Today Proc.*, vol. 37, Elsevier Ltd; 2020, p. 2660–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.521>.
- [86] Ahmed MS, Nair KP, Tirth V, Elkhaleefa A, Rehan M. Tribological evaluation of date seed oil and castor oil blends with halloysite nanotube additives as environment friendly bio-lubricants. *Biomass Convers Biorefin* 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02020-9>.
- [87] Guo S, Li C, Zhang Y, Wang Y, Li B, Yang M, et al. Experimental evaluation of the lubrication performance of mixtures of castor oil with other vegetable oils in MQL grinding of nickel-based alloy. *J Clean Prod* 2017;140:1060–76. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.073>.

- [88] Woma TY, Lawal SA, Abdulrahman AS, Olutoye MA, Ojapah MM. Vegetable oil based lubricants: Challenges and prospects. *Tribology Online* 2019;14:60–70. <https://doi.org/10.2474/trol.14.60>.
- [89] Oparanti SO, Rao UM, Fofana I. Natural Esters for Green Transformers: Challenges and Keys for Improved Serviceability. *Energies (Basel)* 2023;16. <https://doi.org/10.3390/en16010061>.
- [90] Trzepieciński T. Tribological performance of environmentally friendly bio-degradable lubricants based on a combination of boric acid and bio-based oils. *Materials* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/ma13173892>.
- [91] Afonso IS, Nobrega G, Lima R, Gomes JR, Ribeiro JE. Conventional and Recent Advances of Vegetable Oils as Metalworking Fluids (MWFs): A Review. *Lubricants* 2023;11. <https://doi.org/10.3390/lubricants11040160>.
- [92] Pradhan A, Shrestha DS, Van Gerpen J, Mcaloon A, Yee W, Haas M, et al. Reassessment of life cycle greenhouse gas emissions for soybean biodiesel. *Trans ASABE* 2012;55:2257–64.
- [93] Fazal MA, Haseeb ASMA, Masjuki HH. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; Performance; emission and engine durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011;15:1314–24. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.004>.
- [94] Jayarathna MD, Rajapaksha AU, Samarasekara S, Vithanage M. Oil Spill Response: Existing Technologies, Prospects and Perspectives. *CleanMat* 2024;1:78–96. <https://doi.org/10.1002/clem.17>.
- [95] Du đak L, Milisavljević S, Jocanović M, Kiss F, Šević D, Karanović V, et al. Life cycle assessment of different waste lubrication oil management options in Serbia. *Applied Sciences (Switzerland)* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/app11146652>.
- [96] United Nations. *The Sustainable Development Goals Report 2019*. New York: 2019.
- [97] Kalhapure MAS, Bajaj DS, Mhaske VM. Performance evaluation of tribological properties of cotton seed oil for multi-cylinder engine. *International Journal of Innovations in Engineering Research and Technology* 2015:1–7.
- [98] Bayindir H. The effects of cottonseed oil-kerosene blends on a diesel engine performance and exhaust emissions. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 2010;32:901–8. <https://doi.org/10.1080/15567030903059830>.
- [99] Sharif I, Farooq J, Chohan SM, Saleem S, Kainth RA, Mahmood A, et al. Strategies to enhance cottonseed oil contents and reshape fatty acid profile employing different breeding and genetic engineering approaches. *J Integr Agric* 2019;18:2205–18. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(18\)62139-2](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(18)62139-2).
- [100] Jayadas NH, Prabhakaran Nair K, G A. Tribological evaluation of coconut oil as an environment-friendly lubricant. *Tribol Int* 2007;40:350–4. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.09.021>.
- [101] Mannekote JK, Kailas S V. Experimental Investigation of Coconut and Palm Oils as Lubricants in Four-Stroke Engine. *Tribology Online* 2011;6:76–82. <https://doi.org/10.2474/trol.6.76>.
- [102] Tulashie SK, Kotoka F. The potential of castor, palm kernel, and coconut oils as biolubricant base oil via chemical modification and formulation. *Thermal Science and Engineering Progress* 2020;16. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100480>.

- [103] Juita, Dlugogorski BZ, Kennedy EM, Mackie JC. Linseed oil and its tendency to self-heat. *Fire Safety Science* 2011;389–400. <https://doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.10-389>.
- [104] Banou P, Boyatzis S, Choulis K, Karabotsos T, Tsimogiannis D, Tsakanika LA, et al. Oil Media on Paper: Investigating the Effect of Linseed Oils on Lignocellulosic Paper Supports. *Analytica* 2022;3:266–86. <https://doi.org/10.3390/analytica3030019>.
- [105] Ike E. The study of viscosity-temperature dependence and activation energy for palm oil and soybean oil. *Global Journal of Pure and Applied Sciences* 2019;25:209–17. <https://doi.org/10.4314/gjpas.v25i2.11>.
- [106] Hassan M, Ani FN, Syahrullail S. Tribological Features Of Refined, Bleached And Deodourised (RBD) Palm Olein Blends With Mineral Oil. *Jurnal Mekanikal* 2015;38:22–31.
- [107] Kamarapu SK, Muniyappa A, Bheemappa S, Vardhaman BA, Ramkumar J, Rangappa D. Tribological and vibration characteristics of the palm-mineral blend as a sustainable lubricant in steel-steel contacts. *Biomass Convers Biorefin* 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03603-w>.
- [108] Ogunniyi DS. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresour Technol* 2006;97:1086–91. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028>.
- [109] Hoque M, Paul S, Ghosh P. Castor oil based eco-friendly lubricating oil additives. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 2021;58:329–35. <https://doi.org/10.1080/10601325.2020.1854045>.
- [110] Patel VR, Dumancas GG, Viswanath LCK, Maples R, Subong BJJ. Castor oil: Properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. *Lipid Insights* 2016;9:1–12. <https://doi.org/10.4137/LPIS40233>.
- [111] Zeng Q. The lubrication performance and viscosity behavior of castor oil under high temperature. *Green Mater* 2021;10:51–8. <https://doi.org/10.1680/jgrma.20.00068>.
- [112] Campos Flexa Ribeiro Filho PR, Rocha do Nascimento M, Otaviano da Silva SS, Tavares de Luna FM, Rodríguez-Castellón E, Loureiro Cavalcante C. Synthesis and Frictional Characteristics of Bio-Based Lubricants Obtained from Fatty Acids of Castor Oil. *Lubricants* 2023;11. <https://doi.org/10.3390/lubricants11020057>.
- [113] Unal H, Sincik M, Izli N. Comparison of some engineering properties of rapeseed cultivars. *Ind Crops Prod* 2009;30:131–6. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.02.011>.
- [114] Tucki K, Bączyk A, Klimkiewicz M, Mączyńska J, Sikora M. Crude rapeseed oil as a fuel for vehicle propulsion. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 214, Institute of Physics Publishing; 2019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/214/1/012103>.
- [115] Kreivaitis R, Padgurskas J, Gumbyte M, Makarevičienė V, Spruogis B. The influence of oxidation on tribological properties of rapeseed oil. *Transport* 2011;26:121–7. <https://doi.org/10.3846/16484142.2011.586109>.
- [116] Encinar JM, Nogales-Delgado S, Sánchez N, González JF. Biolubricants from rapeseed and castor oil transesterification by using titanium isopropoxide as a catalyst: Production and characterization. *Catalysts* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/catal10040366>.

- [117] Naz S, Hussain Sherazi ST, Talpur FN, Kara H, Uddin S, Khaskheli AR. Chemical characterization of canola and sunflower oil deodorizer distillates. *Pol J Food Nutr Sci* 2014;64:115–20. <https://doi.org/10.2478/pjfn-2013-0008>.
- [118] Ribeiro Filho PRCF, do Nascimento MR, Cavalcante CL, de Luna FMT. Synthesis and tribological properties of bio-based lubricants from soybean oil. *Biomass Convers Biorefin* 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04395-3>.
- [119] Shahabuddin M, Masjuki HH, Kalam MA. Experimental investigation into tribological characteristics of biolubricant formulated from Jatropha oil. *Procedia Eng* 2013;56:597–606. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.165>.
- [120] Hoang AT, Pham VV. Impact of Jatropha Oil on Engine Performance, Emission Characteristics, Deposit Formation, and Lubricating Oil Degradation. *Combustion Science and Technology* 2019;191:504–19. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1504292>.
- [121] Farfan-Cabrera LI, Gallardo-Hernández EA, Gómez-Guarneros M, Pérez-González J, Godínez-Salcedo JG. Alteration of lubricity of Jatropha oil used as bio-lubricant for engines due to thermal ageing. *Renew Energy* 2020;149:1197–204. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.116>.
- [122] Soltani ME, Shams K, Akbarzadeh S, Ruggiero A. A Comparative Investigation on the Tribological Performance and Physicochemical Properties of Biolubricants of Various Sources, a Petroleum-Based Lubricant, and Blends of the Petroleum-Based Lubricant and Crambe Oil. *Tribology Transactions* 2020;63:1121–34. <https://doi.org/10.1080/10402004.2020.1795331>.
- [123] Nogales-Delgado S, Guiberteau Cabanillas A, Catela Rodríguez A. Combined Effect of Propyl Gallate and Tert-Butyl Hydroquinone on Biodiesel and Biolubricant Based on Waste Cooking Oil. *Applied Sciences* 2024, Vol 14, Page 9767 2024;14:9767. <https://doi.org/10.3390/APP14219767>.
- [124] Filon D, Anastopoulos G, Karonis D. Synthesis and Evaluation of Bio-Lubricants from Renewable Raw Materials. *Lubricants* 2024;12. <https://doi.org/10.3390/lubricants12120446>.
- [125] Abd Elhaseeb DM, Ali MKA, Ezzat MF, Mourad M. A review of the tribological properties of nanoparticles dispersed in bio-lubricants. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology* 2023;237:1–26. <https://doi.org/10.1177/13506501221108125>.
- [126] Rashmi W, Osama M, Khalid M, Rasheed A, Bhaumik S, Wong WY, et al. Tribological performance of nanographite-based metalworking fluid and parametric investigation using artificial neural network. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2019;104:359–74. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03701-6>.
- [127] Gupta HS, Sehgal R, Wani MF. Tribological characterization of eco-friendly bio-based mahua and flaxseed oil through nanoparticles. *Biomass Convers Biorefin* 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03174-w>.
- [128] Dube NN, ElKady M, Noby H, Nassef MGA. Developing a sustainable grease from jojoba oil with plant waste based nanoadditives for enhancement of rolling bearing performance. *Sci Rep* 2024;14. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50003-9>.
- [129] Hassan MU, Usman M, Bashir R, Nacem Shah A, Ijaz Malik MA, Mujtaba MA, et al. Tribological Analysis of Molybdenum Disulfide (MOS<sub>2</sub>) Additivated in the Castor and Mineral Oil Used in Diesel Engine. *Sustainability (Switzerland)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/su141710485>.

- [130] Bahari A, Lewis R, Slatter T. Friction and Wear Phenomena of Vegetable Oil–Based Lubricants with Additives at Severe Sliding Wear Conditions. *Tribology Transactions* 2018;61:207–19. <https://doi.org/10.1080/10402004.2017.1290858>.
- [131] Gulzar M, Masjuki HH, Kalam MA, Varman M, Zulkifli NWM, Mufti RA, et al. Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives. *Journal of Nanoparticle Research* 2016;18. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3537-4>.
- [132] Erhan SZ, Sharma BK, Liu Z, Adhvaryu A. Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils. *J Agric Food Chem* 2008;56:8919–25. <https://doi.org/10.1021/jf801463d>.
- [133] Shafi WK, Raina A, Ul Haq MI. Friction and wear characteristics of vegetable oils using nanoparticles for sustainable lubrication. *Tribology - Materials, Surfaces and Interfaces* 2018;12:27–43. <https://doi.org/10.1080/17515831.2018.1435343>.
- [134] Kerni L, Raina A, Haq MIU. Friction and wear performance of olive oil containing nanoparticles in boundary and mixed lubrication regimes. *Wear* 2019;426–427:819–27. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.022>.
- [135] Handy RD, Von Der Kammer F, Lead JR, Hassellöv M, Owen R, Crane M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology* 2008;17:287–314. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0199-8>.
- [136] Kahru A, Dubourguier HC. From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology* 2010;269:105–19. <https://doi.org/10.1016/J.TOX.2009.08.016>.
- [137] Srivastava A, Sahai P. Vegetable oils as lube basestocks: A review. *Afr J Biotechnol* 2013;12:880–91. <https://doi.org/10.5897/AJB12.2823>.
- [138] Malinowska M, Muślewski Ł. The Multiple Criteria Assessment on the selected vegetable oils for the lubricating engine. *MATEC Web of Conferences* 2021;351:01023. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202135101023>.
- [139] Canco I, Kruja D, Iancu T. AHP, a reliable method for quality decision making: A case study in business. *Sustainability (Switzerland)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/su132413932>.
- [140] Brunelli M. Introduction to the Analytic Hierarchy Process. 2015.
- [141] Saaty TL. Decision making with the Analytic Hierarchy Process. *Scientia Iranica* 2002;9:215–29. <https://doi.org/10.1504/ijssci.2008.017590>.
- [142] Zeleny M. A concept of compromise solutions and the method of the displaced ideal. *Computers and Operations Research* 1974;1:479–96.
- [143] Żółtowski B. Badania zagrożeń utraty zdatności środowiskowych systemów technicznych. *Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego*; 2013.
- [144] Arumugam S, Ellappan R, Sangavi S, Sriram G, Ramakrishna P. Feasibility Analysis of Biodegradable Automotive Lubricant: An Evaluation of Material–Lubricant Compatibility in a Corrosion Perspective. *Arab J Sci Eng* 2018;43:1345–68. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2840-4>.
- [145] Ellappan R, Arumugam S. The effect of corrosion inhibitor on corrosion of automotive materials in Biodegradable engine oil. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2018;390. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/390/1/012092>.
- [146] Shashidhara YM, Jayaram SR. Vegetable oils as a potential cutting fluid-An evolution. *Tribol Int* 2010;43:1073–81. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.12.065>.
- [147] Kazeem RA, Fadare DA, Ikumapayi OM, Adediran AA, Aliyu SJ, Akinlabi SA, et al. Advances in the Application of Vegetable-Oil-Based Cutting Fluids to

- Sustainable Machining Operations—A Review. *Lubricants* 2022;10. <https://doi.org/10.3390/lubricants10040069>.
- [148] Wojtkowiak R, Tomczak RJ. Analiza porównawcza wybranych właściwości olejów smarujących układ tnący pilarki łańcuchowej. *Rośliny Oleiste* 2003;24:317–25.
- [149] Rudko T, Rybczyński R. Właściwości smarne olejów roślinnych i mineralnych stosowanych w układach tnących pilarek. *Acta Agrophysica* 2010;15:145–53.
- [150] Olszak A, Osowski K, Musiałek I, Rogoś E, Kęsy A, Kęsy Z. Application of plant oils as ecologically friendly hydraulic fluids. *Applied Sciences (Switzerland)* 2020;10:1–12. <https://doi.org/10.3390/app10249086>.
- [151] Liu X, Zhao J, She Y, Liu Y. Development history, current situation and prospect of international vegetable oil-based hydraulic oil. *E3S Web of Conferences*, vol. 385, EDP Sciences; 2023. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202338504019>.
- [152] Deuster S, Schmitz K. Bio-based hydraulic fluids and the influence of hydraulic oil viscosity on the efficiency of mobile machinery. *Sustainability (Switzerland)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/su13147570>.
- [153] Rawat SS, Harsha AP. The lubrication effect of different vegetable oil-based greases on steel-steel tribo-pair. *Biomass Convers Biorefin* 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02471-8>.
- [154] Idzior M. Aging of engine oils and their influence on the wear of an internal combustion engine. *Combustion Engines* 2021;185:15–20. <https://doi.org/10.19206/ce-138033>.
- [155] Chmielewski Z. Stany niezawodnościowe oleju silnikowego w eksploatacji. *Autobusy* 2017;12:761–4.
- [156] Chmielewski Z, Stobiecki J, Górska M. Koncepcja oceny niezawodności współczesnych olejów silnikowych w eksploatacji. *AUTOBUSY – Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe* 2018;19:337–40. <https://doi.org/10.24136/atest.2018.410>.
- [157] Thomas JF, Sluder CS, Kass MD, Theiss T. A Guide to Fuel, Lubricant, and Engine Concerns Relative to the IMO 2020 Fuel Oil Sulfur Reduction Mandate 2019.
- [158] Chybowski L, Szczepanek M, Gawdzińska K. Arrhenius Equation for Calculating Viscosity in Assessing the Dilution Level of Lubricating Oil with Diesel Oil—A Case Study of SAE 30 and SAE 40 Grade Marine Lubricating Oils. *Energies (Basel)* 2024;17. <https://doi.org/10.3390/en17020444>.
- [159] Malinowska M. Spectroscopic study and analysis of the content of residue elements in Marinol RG 1240 oil after working in various types of engines. *Scientific Journal of Gdynia Maritime University* 2017;100:131–40.
- [160] Malinowska M. Analiza zanieczyszczeń oleju silnikowego stosowanego w silniku Cegielski-Sulzer 3AL25/30. *Scientific Journal of Gdynia Maritime University* 2014:194–202.
- [161] Malinowska M, Zera D. Analiza zmian smarności oleju silnikowego stosowanego w silniku Cegielski-Sulzer 3AL25/30. *Scientific Journal of Gdynia Maritime University* 2016;96:93–104.
- [162] Santana N da S, Silva GA, Mothé CG, Mothé MG. Evaluation of lubricating oil in marine diesel engine using thermal analysis, FTIR, and rheology. *J Therm Anal Calorim* 2022;147:13261–74. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11568-1>.
- [163] Chmielewski Z. Badania oleju silnikowego jako źródła informacji o stanie technicznym silnika spalinowego o ZS. *Logistyka* 2010;2:1433–40.

- [164] Chmielewski Z. Pokładowe systemy diagnostyki oleju silnikowego – historia i przyszłość. *Logistyka* 2011;3:339–47.
- [165] Gołębiowski W, Zajc G, Sarkan B. Evaluation of the Impact of Tractor Field Works on Changes in Selected Elements of Engine Oils. *Agricultural Engineering* 2022;26:1–12. <https://doi.org/10.2478/agriceng-2022-0001>.
- [166] Heredia-Cancino JA, Ramezani M, Álvarez-Ramos ME. Effect of degradation on tribological performance of engine lubricants at elevated temperatures. *Tribol Int* 2018;124:230–7. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.04.015>.
- [167] Wolak A, Zajac G. The kinetics of changes in kinematic viscosity of engine oils under similar operating conditions. *Eksploatacja i Niezawodność* 2017;19:260–7. <https://doi.org/10.17531/ein.2017.2.14>.
- [168] Rezasoltani A, Khonsari MM. On monitoring physical and chemical degradation and life estimation models for lubricating greases. *Lubricants* 2016;4. <https://doi.org/10.3390/lubricants4030034>.
- [169] Jakóbiec J, Budzik G. Czynniki mające wpływ na stopień degradacji oleju silnikowego w okresie eksploatacji. *Archiwum Motoryzacji* 2007;3:209–2016.
- [170] Jakóbiec J, Wądrzyk M, Cieślíkowski B. Rola i znaczenie badań eksploatacyjnych w zakresie oceny użytkowej olejów silnikowych. *Logistyka* 2014;6:4739–46.
- [171] of Wastewater Management O, Permits Division W, Branch I. *Environmentally Acceptable Lubricants* 2011.
- [172] Kelly CA, Ayoko GA, Brown RJ, Swaroop CR. Underwater emissions from a two-stroke outboard engine: A comparison between an EAL and an equivalent mineral lubricant. *Mater Des* 2005;26:609–17. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.08.013>.
- [173] Kowalski J, Leśniewski W, Piątek D, Przybylska DC. Assessing the Potential Replacement of Mineral Oil with Environmentally Acceptable Lubricants in a Stem Tube Bearing: An Experimental Analysis of Bearing Performance. *Polish Maritime Research* 2021;28:160–6. <https://doi.org/10.2478/pomr-2021-0058>.
- [174] Żółtowski B. Analiza danych pomiarowych - miar stanu. *Inż Ap Chem* 2010;49:150–1.
- [175] Korczewski Z. *Metodyka testowania paliw żeglugowych w rzeczywistych warunkach pracy silnika o zapłonie samoczynnym*. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej; 2022.
- [176] Cabała P. Proces analitycznej hierarchizacji w ocenie wariantów rozwiązań projektowych. *Quarterly Journal* 2018;1:23–33. <https://doi.org/10.19253/rem.2018.01.002>.
- [177] Soltani A, Hewage K, Reza B, Sadiq R. Multiple stakeholders in multi-criteria decision-making in the context of municipal solid waste management: A review. *Waste Management* 2015;35:318–28. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.010>.
- [178] Żółtowski B. Wielokryterialne badania systemu transportowego. *Logistyka* 2011:4512–27.
- [179] Adhvaryu A, Erhan SZ, Liu ZS, Perez JM. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochim Acta* 2000;364:87–97.
- [180] Briggs T, Victor J. Determination of suitability of groundnut oil as a hydraulic fluid. *European Journal of Mechanical Engineering Research* 2014;1:1–13.

- [181] Myczko A, Golimowska R. Porównanie właściwości estrów metylowych w zależności od pochodzenia surowca. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 2011;56.
- [182] Hassan MI, Abdulmumin Y, Abdulmumin TM, Murtala M, Muhammad AI, Anas HU, et al. Physico-chemical and Gc-Ms Analysis of *Gossypium hirsutum* (Cotton Seed) Oil. *Journal of Applied Life Sciences International* 2022;25–39. <https://doi.org/10.9734/jalsi/2022/v25i330293>.
- [183] Akhtar S, Khalid N, Ahmed I, Shahzad A, Suleria HAR. Physicochemical Characteristics, Functional Properties, and Nutritional Benefits of Peanut Oil: A Review. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2014;54:1562–75. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.644353>.
- [184] Zuleta EC, Baena L, Rios LA, Calderón JA. The Oxidative Stability of Biodiesel and its Impact on the Deterioration of Metallic and Polymeric Materials: a Review. *J Braz Chem Soc* 2012;23:2159–75.
- [185] Yoshiro Tochitani, Masanori Fujimoto. Measurement of Specific Heat Capacity of Vegetable Oils. *Netsu Bussei* 2001;15:230–6.
- [186] Turgut A, Tavman I, Tavman S. Measurement of thermal conductivity of edible oils using transient hot wire method. *Int J Food Prop* 2009;12:741–7. <https://doi.org/10.1080/10942910802023242>.
- [187] Coupland JN, McClements DJ. Physical Properties of Liquid Edible Oils. *J Am Oil Chem Soc* 1997;74:1559–64.
- [188] Yeboah A, Ying S, Lu J, Xie Y, Amoanimaa-Dede H, Boateng KGA, et al. Castor oil (*Ricinus communis*): A review on the chemical composition and physicochemical properties. *Food Science and Technology (Brazil)* 2021;41:399–413. <https://doi.org/10.1590/fst.19620>.
- [189] MAN Energy Solutions. MAN L32/40 GenSet IMO Tier III. 2024.
- [190] SPECOL. Karta charakterystyki oleju Spec Marina TPEO 1540 2023.
- [191] Abou-Ziyan HZ. Heat transfer characteristics of some oils used for engine cooling. *Energy Convers Manag* 2004;45:2553–69. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.10.005>.
- [192] Martín-Alfonso MA, Rubio-Valle JF, Hinestroza JP, Martín-Alfonso JE. Impact of Vegetable Oil Type on the Rheological and Tribological Behavior of Montmorillonite-Based Oleogels. *Gels* 2022;8. <https://doi.org/10.3390/gels8080504>.
- [193] Ahmed SM, Karim AR. Production, characterization, and emission characteristics of biodiesel derived from castor (*Ricinus communis*) and black mustard (*Brassica nigra*) seeds. *Pet Sci Technol* 2023. <https://doi.org/10.1080/10916466.2023.2180037>.
- [194] Sagan A, Blicharz-Kania A, Szmigielski M, Andrejko D, Sobczak P, Zawisłak K, et al. Assessment of the properties of rapeseed oil enriched with oils characterized by high content of  $\alpha$ -linolenic acid. *Sustainability (Switzerland)* 2019;11. <https://doi.org/10.3390/su11205638>.
- [195] Maszewska M, Florowska A, Dłużewska E, Wroniak M, Marciniak-Lukasiak K, Zbikowska A. Oxidative stability of selected edible oils. *Molecules* 2018;23. <https://doi.org/10.3390/molecules23071746>.
- [196] Główny Urząd Statystyczny GUS. Wynikowy szacunek głównych ziemiopłodów rolnych i ogrodnicych w 2024 r. 2024.
- [197] LOTOS Oil Sp. z o.o. Karta informacji technicznej produktu - MARINOL RG 1230, MARINOL RG 1240. 2020.

- [198] 77lubricants. Karta charakterystyki oleju MARINE TPEO 420 2019.
- [199] Sikora G. Analiza wpływu starzenia oleju silnikowego na parametry eksploatacyjne i przepływowe poprzecznego łożyska ślizgowego. Uniwersytet Morski w Gdyni, 2019.
- [200] Nadolny K. Podstawy modelowania niezawodności materiałów eksploatacyjnych : praca zbiorowa / pod redakcją Karola Nadolnego. Poznań - Radom: Poznań ; Radom : Wydaw. i Zakład Poligrafii Instytutu Technologii Eksploatacji; 1999.
- [201] Chybowski L, Szczepanek M, Ćwirko K, Marosek K. Analytical Method for Determining the Viscosity Index of Engine Lubricating Oils. *Energies* (Basel) 2024;17:4908. <https://doi.org/10.3390/en17194908>.
- [202] Fasina OO, Colley Z. Viscosity and specific heat of vegetable oils as a function of temperature: 35°C to 180°C. *Int J Food Prop* 2008;11:738–46. <https://doi.org/10.1080/10942910701586273>.
- [203] Zin V, Agresti F, Barison S, Colla L, Mercadelli E, Fabrizio M, et al. Tribological properties of engine oil with carbon nano-horns as nano-additives. *Tribol Lett* 2014;55:45–53. <https://doi.org/10.1007/s11249-014-0330-3>.
- [204] Kobus Z, Mazur J, Nadulski R, Guz T, Rydzak L, Zawisłak K. Modyfikacja reologicznych właściwości olejów roślinnych. *Przemysł Chemiczny* 2015;94:1728–31. <https://doi.org/10.15199/62.2015.10.15>.
- [205] Zhongyi H, Liping X, Sheng H, Aixi C, Jianwei Q, Xisheng F. Tribological and Antioxidation Synergistic Effect Study of Sulfonate-Modified Nano Calcium Carbonate. *PLoS One* 2013;8. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0062050>.
- [206] Gamlin CD, Dutta NK, Choudhury NR, Kehoe D, Matisons J. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC. *Thermochim Acta* 2002;392–393:357–69. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00121-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00121-1).
- [207] Tripathi AK, Vinu R. Characterization of thermal stability of synthetic and semi-synthetic engine oils. *Lubricants* 2015;3:54–79. <https://doi.org/10.3390/lubricants3010054>.
- [208] Martín-Alfonso JE, Valencia C, Sánchez MC, Franco JM. Evaluation of Thermal and Rheological Properties of Lubricating Greases Modified with Recycled LDPE. *Tribology Transactions* 2012;55:518–28. <https://doi.org/10.1080/10402004.2012.676162>.
- [209] Atkins P, Julio de Paula. *Physical Chemistry*. Eighth. New York: W. H. Freeman and Company; 2006.
- [210] Stanciu I. Viscosity Index for Oil Used as Biodegradable Lubricant. *Indian J Sci Technol* 2020;13:352–9. <https://doi.org/10.17485/ijst/2020/v13i03/147759>.
- [211] Górska K, Górski W. *Materiały pędne i smary*. 1st ed. Warszawa: Wydawnictwo Komunikacji i Łączności; 1986.
- [212] Marx N, Fernández L, Barceló F, Spikes H. Shear Thinning and Hydrodynamic Friction of Viscosity Modifier-Containing Oils. Part I: Shear Thinning Behaviour. *Tribol Lett* 2018;66. <https://doi.org/10.1007/s11249-018-1039-5>.
- [213] Ahmadi Nadooshan A, Hemmat Esfe M, Afrand M. Evaluation of rheological behavior of 10W40 lubricant containing hybrid nano-material by measuring dynamic viscosity. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* 2017;92:47–54. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.05.011>.
- [214] Dziubiński M, Kijłjański T, Sęk J. *Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii*. vol. 2125. Łódź: Monografie Politechniki Łódzkiej; 2014.

- [215] Thomas JZ, He Y, Delferro M, Shiller P, Doll G, Dehkordi BL, et al. Investigation of shear-Thinning behavior on film thickness and friction coefficient of polyalphaolefin base fluids with varying olefin copolymer content. *J Tribol* 2017;139. <https://doi.org/10.1115/1.4033716/383861>.
- [216] Michalczewski R, Piekoszewski W, Tuszynski W, Szczerek M, Wulczynski J. The New Methods for Scuffing and Pitting Investigation of Coated Materials for Heavy Loaded, Lubricated Elements. *Tribology - Lubricants and Lubrication, InTech*; 2011. <https://doi.org/10.5772/24382>.
- [217] Malinowska M, Zera D. Analiza zmian smarności oleju silnikowego stosowanego w silniku CEGIELSKI-SULZER 3AL25/3. *Scientific Journal of Gdynia Maritime University* 2016;96:93–104.
- [218] Tuszynski W, Szczerek M. Qualitative discrimination between API GL performance levels of manual transmission fluids by comparing their EP properties determined in a new four-ball scuffing test. *Tribol Int* 2013;65:57–73. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.01.007>.
- [219] Biçen Y, Çilliyüz Y, Aras F, Aydugan G. Aging of Paper Insulation in Natural Ester & Mineral Oil. *Electrical and Electronic Engineering* 2012;2:141–6. <https://doi.org/10.5923/j.eee.20120203.06>.
- [220] Zheng D, Wang X, Zhang M, Liu Z, Ju C. Anticorrosion and lubricating properties of a fully green lubricant. *Tribol Int* 2019;130:324–33. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.08.014>.
- [221] Besser C, Schneidhofer C, Dörr N, Novotny-Farkas F, Allmaier G. Investigation of long-term engine oil performance using lab-based artificial ageing illustrated by the impact of ethanol as fuel component. *Tribol Int* 2012;46:174–82. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.06.026>.
- [222] Tripathi AK, Vinu R. Characterization of Thermal Stability of Synthetic and Semi-Synthetic Engine Oils. *Lubricants* 2015, Vol 3, Pages 54-79 2015;3:54–79. <https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS3010054>.
- [223] Rasberger M. Oxidative degradation and stabilisation of mineral oil based lubricants. *Chemistry and Technology of Lubricants* 1997:98–143. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-1021-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-017-1021-3_4).
- [224] Raposo H, Farinha JT, Fonseca I, Ferreira LA. Condition monitoring with prediction based on diesel engine oil analysis: A case study for urban buses. *Actuators* 2019;8. <https://doi.org/10.3390/act8010014>.
- [225] Grimmig R, Lindner S, Gillemot P, Winkler M, Witzleben S. Analyses of used engine oils via atomic spectroscopy – Influence of sample pre-treatment and machine learning for engine type classification and lifetime assessment. *Talanta* 2021;232. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122431>.
- [226] Huq MZ, Chen X, Aswath PB, Elsenbaumer RL. Thermal degradation behavior of zinc dialkyldithiophosphate in presence of catalyst and detergents in neutral oil. *Tribol Lett* 2005;19:127–34. <https://doi.org/10.1007/s11249-005-5093-4>.
- [227] Hong SH, Jang EK. Varnish Formation and Removal in Lubrication Systems: A Review. *Materials* 2023;16. <https://doi.org/10.3390/ma16103737>.
- [228] Mortier RM, Fox MF, Orszulik ST. Chemistry and technology of lubricants: Third edition. *Chemistry and Technology of Lubricants: Third Edition* 2010:1–560. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8662-5/COVER>.
- [229] Tormos B, Bermúdez V, Ruiz S, Alvis-Sanchez J. Degradation Effects of Base Oils after Thermal and Electrical Aging for EV Thermal Fluid Applications. *Lubricants* 2023;11. <https://doi.org/10.3390/lubricants11060241>.

- [230] Choe E, Min DB. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 2006;5:169–86.
- [231] Lazzari M, Chiantore O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polym Degrad Stab* 1999;303–13.
- [232] Martínez S, Sánchez R, Lefevre J, Todoli JL. Multielemental analysis of vegetable oils and fats by means of ICP-OES following a dilution and shot methodology. *J Anal At Spectrom* 2020;35:1897–909. <https://doi.org/10.1039/d0ja00112k>.
- [233] Hyk W, Stojek Z. *Analiza statystyczna w laboratorium badawczym*. Wydawnictwo Naukowe PWN; 2019.
- [234] Rorabacher DB. Statistical Treatment for Rejection of Deviant Values: Critical Values of Dixon's "Q" Parameter and Related Subrange Ratios at the 95% Confidence Level. *Anal Chem* 1991;63:139–46.
- [235] Dobosz M. *Wspomagana komputerowo statystyczna analiza wyników badań*. Warszawa: Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT; 2001.
- [236] Gugushe AS, Nqombolo A, Nomngongo PN. Application of response surface methodology and desirability function in the optimization of adsorptive remediation of arsenic from acid mine drainage using magnetic nanocomposite: Equilibrium studies and application to real samples. *Molecules* 2019;24. <https://doi.org/10.3390/molecules24091792>.
- [237] Islam MA, Alam MR, Hannan MO. Multiresponse optimization based on statistical response surface methodology and desirability function for the production of particleboard. *Compos B Eng* 2012;43:861–8. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.11.033>.
- [238] Islam MA, Nikoloutsou Z, Sakkas V, Papatheodorou M, Albanis T. Statistical optimisation by combination of response surface methodology and desirability function for removal of azo dye from aqueous solution. *Int J Environ Anal Chem* 2010;90:497–509. <https://doi.org/10.1080/03067310903094503>.
- [239] Harrington EC. The Desirability Function. *Industrial Quality Control* 1965;21:494–8.
- [240] Derringer G, Suich R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology* 1980;12:214–9. <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>.
- [241] Harańczyk G. *Planowanie doświadczeń jako droga do innowacyjności-przykład optymalizacji procesu produkcyjnego*. 2009.
- [242] Konkol J. *Wykorzystanie programu Statistica do rozwiązywania złożonych zagadnień w obszarze inżynierii materiałów budowlanych*. 2015.
- [243] Islam MA, Sakkas V, Albanis TA. Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material. *J Hazard Mater* 2009;170:230–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.106>.
- [244] Kalkulator wskaźnika lepkości // Klüber Lubrication n.d. <https://www.klueber.com/pl/pl/produkty-i-uslugi/narzedzia-i-aplikacje/kalkulator-wskaznika-lepkosci/> (accessed February 20, 2025).
- [245] Jiang H, Zhang C, Chen J. K-optimal designs for the second-order Scheffé polynomial model. *Commun Stat Theory Methods* 2024;53:8127–39. <https://doi.org/10.1080/03610926.2023.2279914>.
- [246] Kamińska W, Neunert G, Jarzębski M. Analysis of physicochemical properties and spectrophotometric characteristics of selected vegetable oils. *Zywnosc*

- Nauka Technologia Jakosc/Food Science Technology Quality 2024;31:113–33. <https://doi.org/10.15193/zntj/2024/138/490>.
- [247] Bahari A, Lewis R, Slatter T. Friction and wear response of vegetable oils and their blends with mineral engine oil in a reciprocating sliding contact at severe contact conditions. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology* 2018;232:244–58. <https://doi.org/10.1177/1350650117712344>.
- [248] Hernández-Sierra MT, Aguilera-Camacho LD, Báez-García JE, García-Miranda JS, Moreno KJ. Thermal stability and lubrication properties of biodegradable castor oil on AISI 4140 steel. *Metals (Basel)* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/met8060428>.
- [249] Zhang J, Tan A, Spikes H. Effect of Base Oil Structure on Elastohydrodynamic Friction. *Tribol Lett* 2017;65. <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0791-7>.
- [250] Wang R, Ben H. Accelerated Aging Process of Bio-Oil Model Compounds: A Mechanism Study. *Front Energy Res* 2020;8:1–12. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00079>.
- [251] Tańska M, Rotkiewicz D, Ambrosewicz M. Porównanie trwałości tłoczonych na zimno olejów lnianego i rzepakowego. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 2011;3:521–7.
- [252] Choe E, Min DB. Chemistry of deep-fat frying oils. *J Food Sci* 2007;72. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x>.
- [253] Phillips WD. The high-temperature degradation of hydraulic oils and fluids. *Journal of Synthetic Lubrication* 2006;23:39–70. <https://doi.org/10.1002/jsl.11>.
- [254] Erhan SZ, Sharma BK, Perez JM. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. *Ind Crops Prod* 2006;24:292–9. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2006.06.008>.
- [255] Yalcin H, Toker OS, Dogan M. Effect of Oil Type and Fatty Acid Composition on Dynamic and Steady Shear Rheology of Vegetable Oils. *J Oleo Sci* 2012;61:181–7.
- [256] Totten GE, Westbrook SR, Shah RJ. *Fuels and lubricants handbook*. ASTM Int 2003:593–4.

## STRESZCZENIE

### **Badanie i analiza wpływu wybranych dodatków roślinnych na parametry eksploatacyjne oleju smarnego stosowanego w silnikach okrętowych mgr inż. Małgorzata Malinowska**

**Słowa kluczowe:** silnik czterosuwowy średnioobrotowy MAN L32/40, olej silnikowy TPEO, oleje roślinne, właściwości reologiczne, starzenie termiczne

Rozprawa doktorska dotyczy oceny możliwości zastosowania olejów roślinnych jako dodatków do morskiego oleju silnikowego przeznaczonego do czterosuwowego, średnioobrotowego silnika okrętowego typu MAN L32/40. Przyjęto hipotezę, że odpowiednio dobrane oleje roślinne, stosowane jako dodatki do mineralnego oleju silnikowego, umożliwiają otrzymanie mieszanin o właściwościach fizykochemicznych zbliżonych do konwencjonalnych morskich olejów silnikowych, spełniających określone wymagania eksploatacyjne.

Celem pracy było opracowanie oraz walidacja modeli regresyjnych opisujących wpływ dodatków roślinnych na właściwości fizykochemiczne oleju silnikowego przeznaczonego do eksploatacji w silniku okrętowym, z wykorzystaniem planowania eksperymentu dla mieszanin z ograniczeniami, a także identyfikacja składu najkorzystniejszego z punktu widzenia wymagań eksploatacyjnych.

Program badań obejmował trzy etapy. W pierwszym etapie przeprowadzono wielokryterialną analizę porównawczą dziesięciu olejów roślinnych z zastosowaniem metod AHP oraz OPTIMUM, co umożliwiło wytypowanie olejów lnianego, rycynowego i rzepakowego do dalszych badań.

Drugi etap obejmował badania reologiczne, tribologiczne i fizykochemiczne wybranych olejów roślinnych oraz oleju mineralnego Marinol RG 1240 w stanie świeżym oraz po procesie starzenia termicznego, prowadzonego zarówno bez udziału metali, jak i w obecności materiałów konstrukcyjnych występujących w silniku MAN L32/40. Oceniano lepkość dynamiczną w funkcji temperatury i szybkości ścinania, lepkość kinematyczną w 40 °C i 100 °C, wskaźnik lepkości, temperaturę zapłonu, właściwości smarne oraz zawartość pierwiastków śladowych. Uzyskane wyniki umożliwiły ocenę stabilności parametrów istotnych dla wytworzenia i utrzymania filmu hydrodynamicznego w łożyskach ślizgowych silnika okrętowego.

Na podstawie uzyskanych rezultatów do dalszego projektowania mieszanin wytypowano olej rzepakowy i rycynowy, wykazujące najkorzystniejszy kompromis pomiędzy stabilnością właściwości a odpornością na starzenie termiczne.

W trzecim etapie zaprojektowano mieszaniny mineralno-roślinne z zastosowaniem planu sympleksowo-centroidowego z ograniczeniami oraz opracowano modele regresyjne opisujące wpływ składu na lepkość kinematyczną w 100 °C, wskaźnik lepkości oraz temperaturę zapłonu. Na podstawie funkcji

użyteczności wyznaczono skład optymalny zawierający 5 % oleju rycynowego, 13,26 % oleju rzepakowego oraz 81,74 % oleju mineralnego. Mieszanina ta spełnia wymagania klasy SAE 40 oraz zapewnia parametry sprzyjające stabilnej pracy układu smarowania silnika typu MAN L32/40.

Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość racjonalnego projektowania mieszanin mineralno-roślinnych przeznaczonych do zastosowań w silnikach okrętowych średnioobrotowych.

## ABSTRACT

### **Research and analysis of the influence of selected vegetable additives on the operational parameters of marine engine oil**

**mgr inż. Małgorzata Malinowska**

**Key words:** four-stroke medium-speed engine MAN L32/40, TPEO engine oil, vegetable oils, rheological properties, thermal ageing

This doctoral dissertation concerns the evaluation of the applicability of vegetable oils as additives to marine engine oil intended for use in a four-stroke, medium-speed marine engine of the MAN L32/40 type. The research hypothesis assumed that appropriately selected vegetable oils, used as additives to mineral engine oil, enable the formulation of blends with physicochemical properties comparable to conventional marine engine oils, meeting specified operational requirements.

The aim of the study was to develop and validate regression models describing the influence of vegetable oil additives on the physicochemical properties of engine oil intended for operation in a marine engine, using constrained mixture experimental design, and to identify the most advantageous composition from the perspective of operational requirements.

The research program consisted of three stages. In the first stage, a multicriteria comparative analysis of ten vegetable oils was conducted using the AHP and OPTIMUM methods, which enabled the selection of linseed, castor, and rapeseed oils for further investigation.

The second stage included rheological, tribological, and physicochemical testing of the selected vegetable oils and the mineral oil Marinol RG 1240, both in fresh condition and after thermal ageing, carried out both without metals and in the presence of construction materials used in the MAN L32/40 engine. The following parameters were evaluated: dynamic viscosity as a function of temperature and shear rate, kinematic viscosity at 40 °C and 100 °C, viscosity index, flash point, lubricating properties, and trace element content. The results enabled the assessment of the stability of parameters relevant to the formation and maintenance of a hydrodynamic film in the plain bearings of a marine engine.

Based on the obtained results, rapeseed and castor oils were selected for further blend formulation, as they exhibited the most favorable compromise between property stability and resistance to thermal ageing.

In the third stage, mineral-vegetable blends were designed using a constrained simplex-centroid design, and regression models were developed to describe the influence of composition on kinematic viscosity at 100 °C, viscosity index, and flash point. Based on the desirability function method, an optimal blend composition was determined, containing 5 % castor oil, 13.26 % rapeseed oil, and 81.74 % mineral oil. This blend meets the requirements of the SAE 40 viscosity

grade and provides parameters conducive to stable operation of the lubrication system of the MAN L32/40 engine.

The obtained results confirm the possibility of rational design of mineral–vegetable blends intended for application in medium-speed marine engines.

## ZAŁĄCZNIKI

### ZAŁĄCZNIK 1

Olej lniany								
Symbol pierwiastka	Zawartość w oleju świeżym [ppm]	Zawartość po 168 h [ppm]	Zawartość po 336 h [ppm]	Test Shapiro–Wilka	Test Levene’a	Nazwa zastosowanego testu	<i>p</i> -value	Testy post-hoc
Ag	0,32	0,32	0,37	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	<i>p</i> = 0,218	
Al	0,04	1,06	0,36	spełniono	spełniono	ANOVA	<i>p</i> =0,000023	świeży vs. 168 h ( <i>p</i> =0,000008); świeży vs. 336 h ( <i>p</i> =0,004798); 168 h vs. 336 h ( <i>p</i> =0,000072)
B	0,00	0,00	0,00					
Ba	0,00	0,00	0,00					
Ca	3,47	0,20	0,21	spełniono	spełniono	ANOVA	<i>p</i> =0,074754	
Cd	1,08	0,97	0,98	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	<i>p</i> =0,6936	
Cr	1,19	1,08	1,09	spełniono	spełniono	ANOVA	<i>p</i> =0,172931	
Cu	0,00	0,00	0,00					
Fe	0,00	0,00	0,00					

K	0,04	0,18	0,19	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	$p=0,0344$	zastosowany test nie wykazał istotnych różnic pomiędzy żadnymi konkretnymi parami grup
Mg	5,52	4,14	4,03	spełniono	spełniono	ANOVA	$p=0,000543$	świeży vs. 168 h ( $p=0,000587$ ); świeży vs. 336 h ( $p=0,000380$ )
Mn	0,00	0,00	0,00					
Mo	6,30	7,54	6,59	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	$p=0,0420$	świeży vs. 168 h ( $p=0,038692$ );
Na	1,12	1,09	1,15	spełniono	spełniono	ANOVA	$p=0,161197$	
Ni	2,33	2,41	2,39	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	$p=0,4467$	
P	0,00	0,00	0,00					
Pb	0,00	0,00	0,00					
Si	1,15	1,18	1,36	spełniono	spełniono	ANOVA	$p=0,515069$	
Sn	15,06	13,86	13,41	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	$p=0,5611$	
Ti	3,77	3,49	3,68	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	$p=0,0265$	świeży vs. 168 h ( $p=0,021871$ );
V	0,00	0,00	0,00					
Zn	0,00	0,00	0,00					

Olej rycynowy								
Symbol pierwiastka	Zawartość w oleju świeżym [ppm]	Zawartość po 168 h [ppm]	Zawartość po 336 h [ppm]	Test Shapiro–Wilka	Test Levene’a	Nazwa zastosowanego testu	<i>p</i> -value	Testy post-hoc
Ag	0,37	0,37	0,37	nie spełniono	nie wykonano	Kruskale-Wallisa	<i>p</i> =0,4192	
Al	0,51	0,46	0,40	spełniono	spełniono	ANOVA	<i>p</i> =0,303766	
B	0,00	0,00	0,00					
Ba	0,00	0,00	0,00					
Ca	0,68	1,05	1,03	spełniono	spełniono	ANOVA	<i>p</i> =0,049213	świeży vs. 168 h ( <i>p</i> =0,028202); świeży vs. 336 h ( <i>p</i> =0,032798)
Cd	0,90	1,10	1,05	nie spełniono	nie wykonano	Kruskale-Wallisa	<i>p</i> =0,0429	świeży vs. 168 h ( <i>p</i> =0,045658)
Cr	0,91	0,97	0,93	spełniono	spełniono	ANOVA	<i>p</i> =0,528282	
Cu	0,00	0,00	0,00					
Fe	0,00	0,00	0,00					
K	0,07	0,17	0,17	nie spełniono	nie wykonano	Kruskale-Wallisa	<i>p</i> =0,0524	
Mg	3,90	3,29	3,61	spełniono	spełniono	ANOVA	<i>p</i> =0,022339	świeży vs. 168 h ( <i>p</i> =0,007721)
Mn	0,00	0,00	0,00					
Mo	6,67	6,96	6,82	spełniono	spełniono	ANOVA	<i>p</i> =0,354881	

Na	1,19	1,11	1,05	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,0213	świeży vs. 336 h (p=0,017507)
Ni	2,30	2,36	2,36	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,421631	
P	0,00	0,00	0,00					
Pb	0,00	0,00	0,00					
Si	1,73	1,15	1,11	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,000227	świeży vs. 168 h (p=0,000224); świeży vs. 336 h (p=0,000120)
Sn	13,90	13,49	13,93	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,525494	
Ti	3,93	3,81	3,87	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,0514	
V	0,00	0,00	0,00					
Zn	0,00	0,00	0,00					

Olej rzepakowy								
Symbol pierwiastka	Zawartość w oleju świeżym [ppm]	Zawartość po 168 h [ppm]	Zawartość po 336 h [ppm]	Test Shapiro-Wilka	Test Levene'a	Nazwa zastosowanego testu	p-value	Test post-hoc
Ag	0,34	0,33	0,36	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,0580	
Al	0,08	1,13	0,19	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,000000	świeży vs. 168 h (p=0,000000); świeży vs. 336 h

								(p=0,027539); 168 h vs. 336 h (p=0,000000)
B	0,00	0,00	0,00					
Ba	0,01	0,00	0,00					
Ca	1,03	0,50	0,37	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,058882	
Cd	0,98	0,98	1,06	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,722674	
Cr	1,12	1,08	1,08	spełniono	nie spełniono	Kruskale- Wallisa	p=0,6436	
Cu	0,00	0,00	0,00					
Fe	0,00	0,00	0,00					
K	0,04	0,21	0,18	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,000276	świeży vs. 168 h (p=0,000124); świeży vs. 336 h (p=0,000403)
Mg	4,06	4,00	3,94	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,804653	
Mn	0,00	0,00	0,00					
Mo	6,63	7,56	6,42	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,004737	świeży vs. 168 h (p=0,005822); 168 h vs. 336 h (p=0,002174)
Na	1,16	1,13	1,10	nie spełniono	nie wykonano	Kruskale- Wallisa	p=0,4175	
Ni	2,22	2,45	2,36	nie spełniono	nie wykonano	Kruskale- Wallisa	p=0,0509	

P	0,00	0,00	0,00					
Pb	0,00	0,00	0,00					
Si	6,19	1,18	1,18	spełniono	nie spełniono	Kruskala-Wallisa	p=0,0509	
Sn	14,43	14,19	13,33	spełniono	nie spełniono	Kruskala-Wallisa	p=0,3012	
Ti	3,85	3,52	3,72	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,077112	
V	0,00	0,00	0,00					
Zn	0,00	0,00	0,00					

Marinol RG 1240								
Symbol pierwiastka	Zawartość w oleju świeżym [ppm]	Zawartość po 168 h [ppm]	Zawartość po 336 h [ppm]	Test Shapiro-Wilka	Test Levene'a	Nazwa zastosowanego testu	p-value	Test post-hoc
Ag	0,32	0,32	0,31	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	p=0,2634	
Al	2,02	2,74	2,71	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,000002	świeży vs. 168 h (p=0,000002); świeży vs. 336 h (p=0,000003)
B	1,53	1,47	1,43	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,033617	świeży vs. 336 h (p=0,014700)
Ba	0,48	0,51	0,51	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	p=0,2167	

Ca	4633,29	5005,67	4784,00	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,003918	świeży vs. 168 h (p=0,001182); 168 h vs. 336 h (p=0,047937)
Cd	0,84	0,90	0,88	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,352855	
Cr	1,39	1,25	1,25	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0108	świeży vs. 336 h (p=0,039338)
Cu	0,00	0,00	0,00					
Fe	0,87	0,72	0,55	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0207	świeży vs. 336 h (p=0,017119)
K	1,01	1,28	0,99	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	p=0,4813	
Mg	19,94	19,15	18,96	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,016067	świeży vs. 168 h (p=0,028742); świeży vs. 336 h (p=0,010056)
Mn	0,56	0,47	0,43	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,3323	
Mo	10,24	12,33	12,08	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,000005	świeży vs. 168 h (p=0,000005); świeży vs. 336 h (p=0,000016)
Na	3,41	3,36	3,19	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,114221	
Ni	2,18	2,44	2,37	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,000058	świeży vs. 168 h (p=0,000033);

								świeży vs. 336 h (p=0,000420)
P	281,21	343,62	326,61	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,021758	świeży vs. 168 h (p=0,011347); świeży vs. 336 h (p=0,048070)
Pb	0,00	0,00	0,00					
Si	13,28	12,00	11,61	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	p=0,0071	świeży vs. 336 h (p=0,008737)
Sn	8,34	8,80	8,27	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,3525	
Ti	4,13	4,02	3,99	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,033898	świeży vs. 336 h (p=0,020692)
V	1,19	1,33	1,08	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,161779	
Zn	350,54	375,52	393,05	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	p=0,0097	świeży vs. 336 h (p=0,019072)

## ZAŁĄCZNIK 2

Olej lniany				
Symbol pierwiastka	Zawartość w oleju świeżym [ppm]	Zawartość w oleju po 168 h [ppm]	Zawartość w oleju starzonym w obecności metali przez 168 h [ppm]	Różnica między olejem starzonym termicznie i starzonym w obecności metali [ppm]
Ag	0,32	0,32	0,31	-0,01
Al	0,04	1,06	0,32	-0,74
B	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	3,47	0,20	4,35	4,15
Cd	1,08	0,97	1,01	0,04
Cr	1,19	1,08	1,19	0,11
Cu	0,00	0,00	0,65	0,65
Fe	0,00	0,00	13,24	13,24
K	0,04	0,18	0,05	-0,13
Mg	5,52	4,14	5,81	1,67
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	6,30	7,54	6,53	-1,01
Na	1,12	1,09	1,43	0,34
Ni	2,33	2,41	2,23	-0,18
P	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00	26,28	26,28

Si	1,15	1,18	1,21	0,03
Sn	15,06	13,86	14,57	0,71
Ti	3,77	3,49	3,77	0,28
V	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	367,97	367,97

Olej rycynowy				
Symbol pierwiastka	Zawartość w oleju świeżym [ppm]	Zawartość w oleju po 168 h [ppm]	Zawartość w oleju starzonym w obecności metali przez 168 h [ppm]	Różnica między olejem starzonym termicznie i starzonym w obecności metali [ppm]
Ag	0,37	0,37	0,37	0,00
Al	0,51	0,46	0,54	0,08
B	0,05	0,12	0,06	-0,06
Ba	0,03	0,00	0,02	0,02
Ca	0,68	1,05	0,23	-0,82
Cd	0,90	1,10	0,97	-0,13
Cr	0,91	0,97	0,95	-0,02
Cu	0,00	0,00	0,17	0,17
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,07	0,17	0,05	-0,12
Mg	3,90	3,29	3,90	0,61
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	6,67	6,96	6,79	-0,17

Na	1,19	1,11	1,07	-0,04
Ni	2,30	2,36	2,25	-0,11
P	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00	1,84	1,84
Si	1,73	1,15	1,03	-0,12
Sn	13,90	13,49	13,56	0,07
Ti	3,93	3,81	3,87	0,06
V	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	10,93	10,93

Olej rzepakowy				
Symbol pierwiastka	Zawartość w oleju świeżym [ppm]	Zawartość w oleju po 168 h [ppm]	Zawartość w oleju starzonym w obecności metali przez 168 h [ppm]	Różnica między olejem starzonym termicznie i starzonym w obecności metali [ppm]
Ag	0,34	0,33	0,31	-0,02
Al	0,08	1,13	0,21	-0,92
B	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba	0,01	0,00	0,00	0,00
Ca	1,03	0,50	1,14	0,64
Cd	0,98	0,98	1,01	0,03
Cr	1,12	1,08	1,13	0,05
Cu	0,00	0,00	0,62	0,62
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00

K	0,04	0,21	0,04	-0,17
Mg	4,06	4,00	4,12	0,12
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	6,63	7,56	6,41	-1,15
Na	1,16	1,13	1,10	-0,03
Ni	2,22	2,45	2,24	-0,21
P	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	6,19	1,18	1,07	-0,11
Sn	14,43	14,19	14,63	0,44
Ti	3,85	3,52	3,81	0,29
V	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00

Marinol RG 1240				
Symbol pierwiastka	Zawartość w oleju świeżym [ppm]	Zawartość w oleju po 168 h [ppm]	Zawartość w oleju starzonym w obecności metali przez 168 h [ppm]	Różnica między olejem starzonym termicznie i starzonym w obecności metali [ppm]
Ag	0,32	0,32	0,34	0,02
Al	2,02	2,74	1,98	-0,76
B	1,53	1,47	1,58	0,11
Ba	0,48	0,51	0,51	0,00
Ca	4633,29	5005,67	4802,00	-203,67

Cd	0,84	0,90	0,89	-0,01
Cr	1,39	1,25	1,35	0,10
Cu	0,00	0,00	13,64	13,64
Fe	0,87	0,72	1,05	0,33
K	1,01	1,28	0,91	-0,37
Mg	19,94	19,15	19,95	0,80
Mn	0,56	0,47	0,48	0,01
Mo	10,24	12,33	11,49	-0,84
Na	3,41	3,36	3,47	0,11
Ni	2,18	2,44	2,25	-0,19
P	281,21	343,62	332,69	-10,93
Pb	0,00	0,00	1,65	1,65
Si	13,28	12,00	14,75	2,75
Sn	8,34	8,80	7,73	-1,07
Ti	4,13	4,02	4,17	0,15
V	1,19	1,33	0,94	-0,39
Zn	350,54	375,52	400,55	25,03

### ZAŁĄCZNIK 3

Symbol pierwiastka	Zawartość po 168 h [ppm]	Starzenie z żelazem [ppm]	Starzenie z miedzią [ppm]	Starzenie ze stałą ocynkowaną [ppm]	Test Shapiro–Wilka	Test Levene’a	Nazwa zastosowanego testu	<i>p</i> -value	Testy post-hoc
Ag	0,32	0,35	0,32	0,34	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,2372	
Al	1,06	0,18	0,84	0,84	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,000023	168 h vs. żeliwo (p=0,000004); 168 h vs. miedź (p=0,024115); 168 h vs. ocynk (p=0,024115); żeliwo vs. miedź (0,000035); żeliwo vs. ocynk (0,000035)
B	0,00	0,00	0,00	0,00					
Ba	0,00	0,00	0,00	0,04					
Ca	0,20	0,14	1,63	2,97	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,0156	żeliwo vs. ocynk (0,013407)
Cd	0,97	0,99	0,94	0,98	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,6774	

Cr	1,08	1,11	1,00	0,96	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,156742	
Cu	0,00	0,00	3,83	0,00					
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00					
K	0,18	0,17	0,07	0,24	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,2740	
Mg	4,14	4,21	3,72	5,13	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0241	miedz vs. ocynk (p=0,013407)
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00					
Mo	7,54	6,56	6,66	5,95	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0151	168 h vs. ocynk (p=0,013407)
Na	1,09	1,14	1,06	1,12	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0638	
Ni	2,41	2,43	2,23	2,13	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0293	zastosowany test nie wykazał istotnych różnic pomiędzy żadnymi konkretnymi parami grup
P	0,00	0,00	0,00	0,00					
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00					
Si	1,18	1,08	1,18	1,12	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,901457	
Sn	13,86	13,44	12,55	13,06	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,1473	

Ti	3,49	3,64	3,61	3,71	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	p=0,0429	168 h vs. ocynk (p=0,0429)
V	0,00	0,00	0,00	0,00					
Zn	0,00	0,00	0,00	67,75					

Olej rycynowy									
Symbol pierwiastka	Zawartość po 168 h [ppm]	Starzenie z żeliwem [ppm]	Starzenie z miedzią [ppm]	Starzenie ze stałą ocynkowaną [ppm]	Test Shapiro-Wilka	Test Levene'a	Nazwa zastosowanego testu	p-value	Testy post-hoc
Ag	0,37	0,38	0,31	0,38	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	p=0,0296	zastosowany test nie wykazał istotnych różnic pomiędzy żadnymi konkretnymi parami grup
Al	0,46	0,31	0,76	0,53	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	p=0,0679	
B	0,12	0,12	0,00	0,12	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	p=0,0914	
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00					
Ca	1,05	0,99	0,43	0,22	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	p=0,0213	168 h vs. ocynk (p=0,027868)

Cd	1,10	1,05	0,89	1,08	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,018988	168 h vs. miedź (p=0,004765); żeliwo vs. miedź (p=0,020371); miedź vs. ocynk (p=0,009707)
Cr	0,97	0,96	0,92	0,91	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	p=0,7724	
Cu	0,00	0,00	1,91	0,00					
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00					
K	0,17	0,15	0,08	0,20	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0620	
Mg	3,29	3,82	2,99	3,31	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0337	żeliwo vs. miedź (p=0,019445)
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00					
Mo	6,96	6,94	6,61	6,36	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,205253	
Na	1,11	1,08	1,07	0,73	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,3145	
Ni	2,36	2,41	2,25	2,26	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,059059	
P	0,00	0,00	0,00	0,00					
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00					

Si	1,15	1,19	1,28	1,02	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	p=0,4012	
Sn	13,49	13,98	13,55	13,08	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,127285	
Ti	3,81	3,87	3,70	3,63	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0378	zastosowany test nie wykazał istotnych różnic pomiędzy żadnymi konkretnymi parami grup
V	0,00	0,00	0,00	0,00					
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00					

Olej rzepakowy									
Symbol pierwiastka	Zawartość po 168 h [ppm]	Starzenie z żelazem [ppm]	Starzenie z miedzią [ppm]	Starzenie ze stalą ocynkowaną [ppm]	Test Shapiro- Wilka	Test Levene'a	Nazwa zastosowanego testu	p-value	Testy post-hoc
Ag	0,33	0,37	0,31	0,36	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0316	zastosowany test nie wykazał istotnych różnic pomiędzy żadnymi

									konkretnymi parami grup
Al	1,13	0,36	0,86	1,30	spełniono	nie spełniono	Kruskala-Wallisa	p=0,0167	żeliwo vs. ocynk (p=0,009970)
B	0,00	0,00	0,00	0,00					
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00					
Ca	0,50	0,39	0,24	0,49	spełniono	nie spełniono	Kruskala-Wallisa	p=0,0311	miedź vs. ocynk (p=0,042924)
Cd	0,98	1,04	0,94	1,05	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,137482	
Cr	1,08	1,05	1,12	1,05	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	p=0,7153	
Cu	0,00	0,00	8,90	0,00					
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00					
K	0,21	0,19	0,08	0,19	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallisa	p=0,0427	zastosowany test nie wykazał istotnych różnic pomiędzy żadnymi konkretnymi parami grup
Mg	4,00	3,72	3,28	3,66	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,007948	168 h vs. miedź (p=0,001178); żeliwo vs.

									miedź (p=0,020397); miedź vs. ocynk (p=0,038537)
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00					
Mo	7,56	6,70	6,86	6,71	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,001087	168 h vs. miedź (p=0,001001); 168 h vs. żeliwo (p=0,000401); 168 h vs. ocynk (p=0,000424)
Na	1,13	1,14	1,06	1,15	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0743	
Ni	2,45	2,39	2,15	2,36	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,007634	168 h vs. miedź (p=0,001928); żeliwo vs. miedź (p=0,006330); miedź vs. ocynk (p=0,012772)
P	0,00	0,00	0,00	0,00					
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00					
Si	1,18	1,21	0,99	1,22	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,026075	168 h vs. miedź (p=0,009321); żeliwo vs.

									miedź ( $p=0,019745$ ); miedź vs. ocynk ( $p=0,016064$ )
Sn	14,19	13,46	13,09	13,43	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	$p=0,0987$	
Ti	3,52	3,72	3,52	3,71	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	$p=0,0680$	
V	0,00	0,00	0,00	0,00					
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00					

Marinol RG 1240									
Symbol pierwiastka	Zawartość po 168 h [ppm]	Starzenie z żeliwem [ppm]	Starzenie z miedzią [ppm]	Starzenie ze stałą ocynkowaną [ppm]	Test Shapiro- Wilka	Test Levene'a	Nazwa zastosowanego testu	<i>p</i> -value	Testy post-hoc
Ag	0,32	0,35	0,29	0,35	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	$p=0,0538$	
Al	2,74	1,97	2,13	2,65	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	$p=0,0234$	168 h vs. żeliwo ( $p=0,039470$ )
B	1,47	1,25	1,33	1,51	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	$p=0,0224$	żeliwo vs. ocynk ( $p=0,033215$ )

Ba	0,51	0,52	0,47	0,49	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,0905	
Ca	5005,67	4672,33	4713,00	4987,33	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,019705	168 h vs. żeliwo (p=0,011600); 168 h vs. miedź (p=0,021197)
Cd	0,90	0,99	0,84	0,88	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,043128	ocynk vs. żeliwo (p=0,037452); miedź vs. żeliwo (p=0,008041)
Cr	1,25	1,27	1,30	1,27	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,1994	
Cu	0,00	0,00	7,40	0,00					
Fe	0,72	0,54	0,60	0,87	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,0303	żeliwo vs. ocynk (p=0,039470)
K	1,28	1,10	0,96	1,11	spełniono	nie spełniono	Kruskala-Wallis	p=0,2753	
Mg	19,15	18,64	19,07	18,83	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,149902	
Mn	0,47	1,05	0,57	0,86	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala-Wallis	p=0,0283	zastosowany test nie wykazał istotnych różnic

									między żadnymi konkretnymi parami grup
Mo	12,33	11,07	10,95	11,86	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,003020	168 h vs. żeliwo (p=0,001882); 168 h vs. miedź (p=0,001060)
Na	3,36	3,26	3,32	3,39	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,6811	
Ni	2,44	2,45	2,20	2,48	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,003926	168 h vs. miedź (p=0,003239); miedź vs. ocynk (p=0,001123); miedź vs. żeliwo (p=0,002195)
P	343,62	300,30	303,70	323,78	spełniono	spełniono	ANOVA	p=0,346367	
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00					
Si	12,00	11,39	12,19	12,67	nie spełniono	nie wykonano	Kruskala- Wallisa	p=0,0156	żeliwo vs. ocynk (p=0,013407)
Sn	8,80	7,19	7,00	7,53	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	p=0,1009	

Ti	4,02	4,08	4,01	4,01	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	p=0,5304	
V	1,33	1,54	1,16	1,56	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	p=0,3061	
Zn	375,52	369,44	350,58	404,70	spełniono	nie spełniono	Kruskala- Wallisa	p=0,3395	

## ZAŁĄCZNIK 4

Parametr	Olej lniany	Olej rycynowy	Olej rzepakowy	Marinol RG 1240	wartość max	wartość min
Zmiana masy oleju po 336 h [%]	0,057	-0,274	0,059	-0,305		
Wartość bezwzględna zmiany masy	0,057	0,274	0,059	0,305	0,305	0,057
<i>Normalizacja</i>	1,00	0,13	0,99	0,00		
Zmiana lepkość kinematycznej w 40 °C [%] (zmiana po 336 h)	15,396	15,323	13,738	-0,205		
Wartość bezwzględna zmiany lepkości	15,396	15,323	13,738	0,205	15,396	0,205
<i>Normalizacja</i>	0,00	0,00	0,11	1,00		
Lepkość kinematyczna w 100 °C [mm <sup>2</sup> /s]	7,611	20,52	8,649	14,53		
odległość od przedziału dla SAE 40: 12,5 - 16,3	4,889	4,22	3,851	0	4,889	0
<i>Normalizacja</i>	0,00	0,14	0,21	1,00		
Wskaźnik lepkości po 336 h	231	88	202	98	231	88
<i>Normalizacja</i>	1,00	0,00	0,80	0,07		
Temperatura zapłonu po 336 h [°C]	210,1	245,1	235,6	238	245,1	210,1
<i>Normalizacja</i>	0,00	1,00	0,73	0,80		

Zmiana współczynnik konsystencji $m$ po 336 h [Pa·sn]	0,0447	-0,0046	0,0011	-0,0248		
Wartość bezwzględna zmiany współczynnika	0,0447	0,0046	0,0011	0,0248	0,0447	0,0011
<i>Normalizacja</i>	0,00	0,92	1,00	0,46		
Zmiana wskaźnika płynięcia $n$ po 336 h	-0,0411	0,0086	0,0068	0,0254		
Wartość bezwzględna zmiany wskaźnika	0,0411	0,0086	0,0068	0,0254	0,0411	0,0068
<i>Normalizacja</i>	0,00	0,95	1,00	0,46		
Wpływ starzenia termiczne na zawartość pierwiastków śladowych	Brak istotnego wpływu	Brak istotnego wpływu	Brak istotnego wpływu	Brak istotnego wpływu		
<i>Normalizacja</i>	1	1	1	1		
Wskaźnik migracji pierwiastków śladowych [ppm]	417,54	15,37	4,8	262,06	67,75	0
<i>Normalizacja</i>	0,00	0,97	1,00	0,38		

## ZAŁĄCZNIK 5

l.p.	Nazwa mieszaniki	Pomiar	Lepkość kinematyczna w 100 °C [mm <sup>2</sup> /s]	Wskaźnik lepkości [-]	Temperatura zapłonu [°C]
1 V	Mieszanina 1	pomiar 1	13,34	98,00	232,50
1 V	Mieszanina 1	pomiar 2	13,74	101,00	234,50
1 V	Mieszanina 1	pomiar 3	13,64	100,00	233,00
2 V	Mieszanina 2	pomiar 1	13,53	101,00	236,50
2 V	Mieszanina 2	pomiar 2	13,56	101,00	232,00
2 V	Mieszanina 2	pomiar 3	13,54	101,00	234,00
3 V	Mieszanina 3	pomiar 1	11,72	114,00	234,50
3 V	Mieszanina 3	pomiar 2	12,01	119,00	234,60
3 V	Mieszanina 3	pomiar 3	11,90	117,00	234,40
4 V	Mieszanina 4	pomiar 1	11,64	116,00	239,00
4 V	Mieszanina 4	pomiar 2	11,82	119,00	234,00
4 V	Mieszanina 4	pomiar 3	11,78	117,00	236,25
5 C(1)	Mieszanina 5	pomiar 1	12,73	111,00	236,50
5 C(1)	Mieszanina 5	pomiar 2	12,71	110,00	234,50
5 C(1)	Mieszanina 5	pomiar 3	12,72	110,00	235,00
6 C(1)	Mieszanina 6	pomiar 1	12,39	107,00	236,50
6 C(1)	Mieszanina 6	pomiar 2	12,78	112,00	230,00
6 C(1)	Mieszanina 6	pomiar 3	12,43	107,00	234,00
7 C(1)	Mieszanina 7	pomiar 1	13,14	96,00	236,00

7 C(1)	Mieszanina 7	pomiar 2	13,58	101,00	236,50
7 C(1)	Mieszanina 7	pomiar 3	13,22	97,00	236,00
8 C(1)	Mieszanina 8	pomiar 1	11,70	115,00	236,50
8 C(1)	Mieszanina 8	pomiar 2	11,65	115,00	236,50
8 C(1)	Mieszanina 8	pomiar 3	11,67	115,00	236,00
9 C(2)	Mieszanina 9	pomiar 1	12,71	110,00	234,00
9 C(2)	Mieszanina 9	pomiar 2	12,59	109,00	234,50
9 C(2)	Mieszanina 9	pomiar 3	12,72	111,00	236,00

## ZAŁĄCZNIK 6

Rezultaty analizy ANOVA modeli regresyjnych dla lepkości kinematycznej w 100 °C										
Model regresji	Suma kwadratów efektu (SS)	df efektu	MS efektu	Suma kwadratów błędu	df błędu	MS błędu	F	p	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> skorygowane
Liniowy	13,23564	2	6,617822	0,546423	25	0,021857	302,779	<0.001	0,960353	0,957181
Kwadratowy	0,08044	3	0,026814	0,465982	22	0,021181	1,2659	0.310	0,966189	0,958505
Specjalny kubiczny	0,00455	1	0,004551	0,46143	21	0,021973	0,2071	0.654	0,96652	0,956954
Całkowita korekcja	13,78207	27	0,510447							

Rezultaty analizy ANOVA modeli regresyjnych dla wskaźnika lepkości										
Model regresji	Suma kwadratów efektu (SS)	df efektu	MS efektu	Suma kwadratów błędu	df błędu	MS błędu	F	p	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> skorygowane
Liniowy	1266,778	2	633,3889	102,0794	25	4,083175	155,1217	0,0000	0,925427	0,919461
Kwadratowy	28,857	3	9,619	73,2222	22	3,328283	2,8901	0,058386	0,946508	0,934351
Specjalny kubiczny	5,878	1	5,8778	67,3444	21	3,206878	1,8329	0,190181	0,950802	0,936746
Całkowita korekcja	1368,857	27	50,6984							

Rezultaty analizy ANOVA modeli regresyjnych dla temperatury zapłonu										
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Model regresji	Suma kwadratów efektu (SS)	df efektu	MS efektu	Suma kwadratów błędów	df błędów	MS błędów	F	p	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> skorygowane
Liniowy	6,84028	2	3,42014	77,93642	25	3,117457	1,097093	0,349381	0,080686	0,007141
Kwadratowy	12,06855	3	4,02285	65,86787	22	2,993994	1,343639	0,285902	0,223043	0,046461
Specjalny kubiczny	12,46944	1	12,46944	53,39843	21	2,542782	4,903858	0,037991	0,370128	0,190165
Całkowita korekcja	84,7767	27	3,13988							

## ZAŁĄCZNIK 7

Zestawienie współczynników modelu regresji liniowej dla lepkości kinematycznej w 100 °C oraz ich istotność statystyczna						
Składnik modelu	Współczynnik ( $\beta$ )	Błąd standardowy	t(25)	p	-95 % Gran. ufn	95 % Gran. ufn
Zawartość oleju rycynowego, %	13,08004	0,24798	52,7462	<0.001	12,56931	13,59077
Zawartość oleju rzepakowego, %	11,26078	0,073266	153,6978	<0.001	11,10989	11,41167
Zawartość Marinol RG 1240, %	13,54226	0,056649	239,054	<0.001	13,42559	13,65893

Zestawienie współczynników modelu regresji liniowej dla wskaźnika lepkości oraz ich istotność statystyczna						
Składnik modelu	Współczynnik ( $\beta$ )	Błąd standardowy	t(25)	p	-95 % Gran. ufn	95 % Gran. ufn
Zawartość oleju rycynowego, %	100,5714	3,389392	29,6724	0,0000	93,5908	107,552
Zawartość oleju rzepakowego, %	122,4974	1,001394	122,3268	0,0000	120,4349	124,5598
Zawartość Marinol RG 1240, %	100,127	0,774283	129,3158	0,0000	98,5323	101,7216

Zestawienie współczynników modelu regresji kubicznej dla temperatury zapłonu oraz ich istotność statystyczna						
Składnik modelu	Współczynnik ( $\beta$ )	Błąd standardowy	t(25)	p	-95 % Gran. ufn	95 % Gran. ufn
Zawartość oleju rycynowego, % ( $x_1$ )	152,6262	32,47079	4,7004	0,000122	85,1	220,1529
Zawartość oleju rzepakowego, % ( $x_2$ )	233,0429	2,27077	102,6273	0,0000	228,321	237,7652
Zawartość Marinol RG 1240, % ( $x_3$ )	233,529	0,89042	262,2674	0,0000	231,677	235,3807
Interakcja $x_1x_2$	125,7556	46,71937	2,6917	0,013658	28,597	222,9138

Interakcja $x_1x_3$	112,5667	43,44838	2,5908	0,017055	22,211	202,9225
Interakcja $x_2x_3$	7,4111	7,00159	1,0585	0,301857	-7,15	21,9717
Interakcja $x_1x_2x_3$	-95,2889	43,03019	-2,2145	0,037991	-184,775	-5,8027

