

УДК 621.43.06
UDC 621.43.06

CHARAKTERYSTYKA OSADÓW NA ELEMENTACH SILNIKA SPALINOWEGO
POWSTAŁYCH Z PROCESU SPALANIA

MICHALSKI Jacek, Prof. Dr hab. inż., Politechnika Rzeszowska, Rzeszów, Polska

ХАРАКТЕРИСТИКА ВІДКЛАДЕНЬ У ДВИГУНІ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРАННЯ,
ЯКІ УТВОРИЛИСЬ В ПРОЦЕСІ ГОРІННЯ

МІХАЛЬСЬКІ Яцек, Професор, Доктор хабілітований, Жешовська Політехніка, Жешув, Польща

CHARACTERISTIC DEPOSITS ON ELEMENTS INTERNAL COMBUSTION ENGINE
FORMED FROM THE COMBUSTION PROCESS

MICHALSKI Jacek, Prof. DSc, Rzeszow University of Technology, Rzeszow, Poland

WSTĘP

Forsberg i współautorzy [1, 2] stwierdzili, iż utworzone osady na gniazdach zaworowych i zaworach mogą oddziaływać ochronnie przed zużyciem. Autorzy rozpatrywali zużycie cierne, adhezyjne, zmęczeniowe i korozyjne. Osady zawierały pozostałości dodatków do oleju napędowego, oleju silnikowego, związki węgla oraz tlenki metali [3]. Osady na powierzchni styku gniazda zaworowego i zaworu, dla silnika o zapłonie samoczynnym, zawierały Ca, C, O, P, S i Zn. Stwierdzano także składniki metali złożenia gniazdo - zawór oraz głowicy silnika jak: Fe, V, Co i Si [2]. W przypadku silników o zapłonie iskrowym zasilanych mieszaniną gazu propan-butan LPG (Liquefied Petroleum Gas) osady spalania występujące na tych elementach to O i S [4]. Z kolei dla zasilania silnika benzyną osady na gniazdach zaworowych i zaworach zawierają O, P i Ca. Wyniki analizy składu chemicznego powierzchni gniazd zaworowych wskazywały ponadto Cu i Mo, niezależnie od rodzaju stosowanego paliwa. Ponadto na powierzchni gniazd zaworowych wylotowych stwierdzono także Si i Mn.

W benzynach bezołowiowych wymagania oktanowe uzyskano poprzez wprowadzenie węglowodoru: alkilat, izomeryzat, reformat wysokooktanowy, frakcje z krakowania katalitycznego i frakcje aromatyczne oraz stosując dodatki przeciwstukowe MMT ((CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃, trikarbonylek (metylocyklopentadieno)manganowy i związki tlenowe takie jak alkohole jednowodorowe jak również: eter tert-butyloowo-metylowy (MTBE), eter tert-butyloowo-etylowy (ETBE) oraz etanol. Minimalna zawartość tlenu w benzynie reformułowanej wynosi 2,0% (m/m) w obszarach zagrożonych ozonowo (PN-EN 228:2013-04/Api - normuje maksymalną zawartość tlenu 3,7 % (m/m) i 2,7 % (m/m) dla klasy lotności A w okresie letnim, klasy lotności D w okresie zimowym a w okresie przejściowym parametry te powinny mieścić się w granicach wyznaczonych dla klas A i D).

Podwyższenie liczb oktanowych tymi metodami ma też skutki negatywne: emisja benzenu, zanieczyszczenie wód gruntowych przez eter tert-butyloowo-metylowy (MTBE).

Często dodatkami antyrecesyjnymi są związki potasowe K, znacząco redukują możliwość uszkodzenia przyłgni gniazd zaworowych i przyłgni zaworów.

Z informacji publikowanych przez PKN Orlen, z roku 2004, wynika iż benzyna uniwersalna bezołowiowa U-95 nie zawiera dodatku przeciwstukowego czteroetylek ołowiu (tetraetylołów Pb(C₂H₅)₄) i była uszlachetniona potasem K. Została wzbogacona o pakiet dodatków detergencyjnych, antykorozyjnych i antyutleniających gwarantujących między innymi utrzymanie czystości układów silnika oraz zabezpieczających przed korozją. Można ją było stosować w silnikach z nieutwardzonymi gniazdami zaworowymi, w silnikach przystosowanych do spalania wycofanej także ze sprzedaży benzyny ołowiowej, etyliny E94.

ANALIZA LITERATURY

Do paliw silników o zapłonie iskrowym należą między innymi: benzyna (bezołowiowa, ołowiowa), LPG gaz płynny, CNG/LNG sprężony/skroplony gaz ziemny, metanol, etanol (jako samodzielne paliwo lub jako dodatek do benzyn). Surowa benzyna, otrzymana z rektyfikacji ropy naftowej lub syntezy chemicznej surowców wyjściowych, ma niską liczbę oktanową i ograniczoną przydatność. Benzyna handlowa jest

zazwyczaj produktem otrzymanym ze zmieszania (komponowania) różnych strumieni rafineryjnych o temperaturze wrzenia benzyny: benzyny z pierwotnego rozdziału ropy naftowej (po procesie hydrodesiarczania), produktu z reformingu katalitycznego oraz krakingu termicznego i katalitycznego, jak również produktu procesu alkilacji czy izomeryzacji, hydrokrakingu i innych, w takich proporcjach, aby spełnione były wymagania normatywne [5], prawne [6]. Liczba wykorzystywanych strumieni rafineryjnych o temperaturze odpowiadającej temperaturze wrzenia benzyny zależy od głębokości przeróbki ropy naftowej do produktów paliwowych (kompleksowości strumieni rafineryjnych). Benzyna silnikowa zawiera również komponenty takie jak: benzen, etery zawierające 5 lub więcej atomów C w cząsteczce, metanol, etanol, alkohole, żywice, tlen a także dodatki uszlachetniające i poprawiające właściwości paliwa [7]. Skład węglowodorowy benzyny może się zmieniać w szerokim zakresie w zależności od rodzaju przetwarzanego surowca, stosowanych technologii rafineryjnych, w tym warunków procesowych, bilansu benzyny i innych produktów, a przede wszystkim od wymagań. Najpopularniejsza w Polsce benzyna bezołowiowa EuroSuper 95 nie ma stałego składu chemicznego z uwagi na różnorodność stosowanych komponentów i ich wzajemnych proporcji. Najlepiej spala się węglowodór izooktan (2,2,4-trimetylopentan), a najgorzej n-heptan. Mieszając tylko te dwa węglowodory można symulować zachowanie prawie wszystkich rodzajów benzyn. Od lat 30 XX wieku, najczęściej dodawanym środkiem przeciwstukowym, poniżej 1%, był czteroetyłek ołowiu (tetraetylołów $Pb(C_2H_5)_4$) a utworzone w ten sposób paliwo nazwano benzyną etylową (etyliną; E78, E86, E94, E95 i E98). Niska trwałość układów katalitycznych pojazdów samochodowych o silnikach spalinowych zasilanych etyliną, mającymi środek przeciwstukowy tetraetylołów, spowodowała ich wycofanie.

Do współczesnych benzyn jako dodatek przeciwstukowy dodaje się kilka procent węglowodorów aromatycznych oraz eterów z grupami aromatycznymi MMT ($Mn(\eta^5-Me-Cp)(CO)_3$) lub etery tert-butyłowe i sole litu [8]. Dodatki te skutecznie zwiększają liczbę oktanową, ale związki te muszą być "dopalane" na katalizatorach platynowych umieszczanych w układzie wylotowym samochodów. Obecnie nie jest stosowany w UE, do pojazdów samochodowych, dodatek przeciwstukowy tetraetylołów $Pb(C_2H_5)_4$ oraz w ograniczonym stopniu stosuje się bardzo efektywny dodatek manganowy, tri karbonyłek metylocyklopentadienylu manganu, MMT – tri karbonyl(metyl- η^5 -cyklopentadienyl) mangan, z uwagi na możliwość oddziaływania rakotwórczego. Popularne benzyny bezołowiowe w pojazdach oraz rekreacyjnych jednostkach pływających, wyposażonych w silniki o zapłonie iskrowym to: EuroSuper 95, Super Plus 98, Premium VERVA 98, 98 BP Ultimate z technologią ACTIVE, serii Fuel Save (dodatki Efficiency Improver), BIO 85 (E85, 85 % bioetanolu, silnik Flexifuel FFV). Wzbogacające dodatki uszlachetniające do benzyny to związki detergencyjne, antykorozyjne i antyutleniające. To one łącznie z dodatkami przeciwstukowymi pozwalają na wykorzystanie pełni mocy silnika, zapewniając równomierną pracę, co sprzyja zmniejszonemu zużyciu paliwa. Wydłużają także okres wymiany oleju, zmniejszając w ten sposób jego zużycie. Zwiększają żywotność świec i układu wylotowego, chronią katalizator i przedłużają jego trwałość oraz zmniejszają emisję węglowodorów do atmosfery. Inne dodatki, jak zbliżone do FBC (Fuel Born Catalyst) stosowane w silnikach Diesla z filtrem DPF (Diesel Particle Filter), mają organiczne zastosowanie w silnikach benzynowych z filtrami cząstek benzyny GPF (Gasoline Particular Filter). Ułatwiają one regenerację filtrów cząstek stałych obniżając temperaturę zainicjowania procesu utleniania (wypalania) cząstek stałych (sadzy) w filtrze.

Badania zużycia gniazda zaworu i przylgni zaworu, na specjalnym stanowisku o liczbie cykli $2e^6$, częstotliwości ruchu 25 Hz, temperaturze 350 °C i sile obciążającej 1960 N, wykazały w przypadku benzyny bezołowiowej, maksymalną głębokość zużycia (D_{max}) gniazd zaworowych oraz przylgni zaworu odpowiednio, 64,6 ($\pm 4,0$) μm oraz 59,4 ($\pm 1,2$) μm . Przy zasilaniu silnika mieszaniną gazu węglowodorowego LPG zużycia te były większe i wynosiły odpowiednio, gniazda zaworów 82,9 ($\pm 2,9$) μm i przylgni zaworów 74,7 ($\pm 3,9$) μm [4]. Osady gniazd zaworowych zawierają O, P, i Ca w teście z benzyną oraz O i S, z mieszaniną gazu propan-butan. Wyniki analiz przylgni zaworów wskazały na obecność Cu, Mo, Si i Mn. Stwierdzono także zużycie ściernie i adhezyjne pary tribologicznej gniazdo - zawór. Uznano, że paliwo LPG ma mniej produktów spalania, które działają, jako składnik ochronny (gorsze właściwości smarne), jak i mniejszą zdolność rozpuszczania i zmywania osadów, koksu i nagaru.

Także Chun i inni [9] stwierdzili obecność reakcji tribochemicznych (powstawanie trzeciego ciała), w silnikach o zapłonie iskrowym zasilanych mieszaniną LPG. Analiza wyniku reakcji tribochemicznego osadu na powierzchniach styku badanych elementów wskazywała dużą ilość O i C, a także S, V, Cu, Mn, Si i Al. Niezależnie od liczby cykli pracy silnika lub jego prędkości obrotowej (określonej poprzez częstość styku pary gniazdo - zawór, w Hz), reakcje tribochemiczne były zawsze obserwowane na ich powierzchni. Można

zauważyć, że pomiędzy gniazdem zaworowym a zaworem znajduje się trzecie ciało, mające często pęknięcia. Produkt reakcji wytworzył efekt zapobiegający zużyciu gniazda zaworowego i zaworu. Jednak zwiększa się wysokość chropowatości powierzchni tych obu elementów złożenia gniazdo - zawór, parametr R_{max} .

Tarcie i zużycie systemu tribologicznego gniazdo - zawór (trzecie ciało) można wyjaśnić mechanizmem powstawania międzyfazowych warstw ślizgowych, w których efekt tlenków jest kluczowym czynnikiem, regulującym przyczepność i zakres utleniania [10]. Zwiększenie miedzi w żeliwie gniazd zaworowych, pracujących do 400 °C, umożliwia adhezję utlenionych produktów. Efekt utleniania dobrze wyjaśnia proces zużycia w zależności od temperatury i obciążenia ślizgowego zwłaszcza przy obciążeniu ślizgowym udarowym [11]. Wysokie zanieczyszczenia, głównie wanadem i siarczanami, mogą reagować z zaworami wylotowymi tworząc agresywne związki, powodując korozję gorącą. Korozja zaworów i gniazd zaworowych może być równomierna (równomierne zaatakowanie całej powierzchni), międzykrystaliczna (wzdłuż granic ziaren), naprężeniowa (atakuje międzykrystalicznie lub śródkrystalicznie elementy poddane naprężeniu wewnętrznemu), wżerowa (punktowy ubytek masy), zmęczeniowa (współdziałania środowiska korozyjnie agresywnego i cyklicznego lub zmiennego naprężenia), szczelinowa (pojawia się w szczelinach i zagłębieniach konstrukcyjnych; pod uszczelnieniami, osadami i zgorzeliną oraz we wszelkiego rodzaju pęknięciach) oraz stykowa (wywołana stykiem dwóch metali lub stopów o różnych potencjałach). Przed zużyciem korozyjnym zawory można zabezpieczyć odpowiednimi powłokami ceramicznymi, natryskiwany termicznie [12]. Tribofilm, powstający z bazy dodatków oleju silnikowego, może chronić powierzchnię zaworu w wielu cyklach zamykania [13]. Tworzą się dwa rodzaje warstw (folii), jedna gruba zawierająca węgiel i druga cieńsza na bazie dodatków. Warstwa bazowa jest szybko usuwana, podczas gdy warstwa na bazie dodatków z oleju silnikowego chroni powierzchnię zaworu w wielu cyklach pracy.

W wybranych pracach naukowych określono wartość zużycia gniazd zaworach i zaworów ze względu na: wpływ temperatury [14, 15, 16, 17], ciśnienia spalania silnika [18]), prędkość zaworu [19, 20], rodzaju paliwa [4], liczby cykli [20], wysokiej temperatury [21] oraz wpływu różnych procesów utwardzania w warstwie wierzchniej gniazdo - zawór [22, 23]. W ruchu ślizgowym przylgna zaworu, na stanowisku laboratoryjnym, w temperaturze 200 °C zużywa się przez utlenienie, ścieranie, zmęczenie z kształtowaniem rys i bruzd [24]. Wartość zużycia w temperaturze 200 °C jest 5,18 razy większa niż w 20 °C i ma wartość średnią $2,1467 \times 10^{-10} \text{ m}^3$. Model Archarda i analiza metodą elementów skończonych FEM (Finite Element Method) z zastosowaniem dodatkowych elementów stykowych, zapewnia dużą zgodność wartości zużycia złożenia gniazdo - zawór, z wynikami badań doświadczalnych [25]. Duża amplituda naprężenia zginającego w zaworze, z depozytem węglowym na gnieździe zaworowym, była głównym powodem przedwczesnego uszkodzenia (pęknięcia trzonka) zaworu [26]. Także osady sadzy, w silniku wysokoprężnym Mack T-12, mogą oddziaływać ściennie na pierścienie tłokowe i cylinder [27]. Skład chemiczny i budowa sadzy wskazują na obecność procesów termo-oksydacyjnych i tribochemicznych produktów rozkładu oleju silnikowego jak również obecność nanocząstek związków fosforanu cynku i wapnia, siarczku cynku i żelaza, siarczanu cynku, wapnia i żelaza. Obecne na powierzchni sadzy składniki wskazują na wytwarzanie w eksploatacji złożenia pierścień tłokowy - cylinder, trzeciego ciała o twardości 5-6 w skali Mosh'a.

Aby zapewnić niezawodność pracy złożenia gniazdo - zawór, przy zapewnieniu czystego spalania i niskiej emisji składników spalin, wymagana jest odpowiednia konstrukcja oraz odpowiednie właściwości ich materiałów [15, 16]. Materiały użyte do wytworzenia zaworu muszą charakteryzować się dobrą zdolnością procesu (materiału, obróbki), wysoką odpornością na ścieranie, dobrą wytrzymałością mechaniczną i wysoką odpornością na zmęczenie oraz korozję w wysokich temperaturach. Zawory wykonuje się z wysokostopowej stali (PN-71/H-86022) CrNi, CrSi, CrMoV, CrMnNi z dodatkiem azotu, stali austenitycznej CrMnNiNb, nadstopu niklu Nimonic 80A©. Gniazda zaworowe współczesnych silników są często z materiałów spiekowych na bazie kobaltu o wysokim udziale chromu i wolframu (metalurgia proszków) oraz z żeliwa stopowego CrSi, CrMo, stali CrSi i CrMo. W głowice ze stopów lekkich montowane są gniazda wykonane z brązów aluminiowych (brązale) oraz stopów miedzi i aluminium z dodatkami. Wyniki testów wykazały, że wytrzymałość na rozciąganie, twardość i odporność na ścieranie próbek stali zaworowych En 52 (X45CrSi9-3 według EN 10090:1998) i 21-4N (X50CrMnNiNbN21-9 według EN 10090:1998) uległy jednocześnie zwiększeniu po odpowiedniej obróbce cieplnej z procesem kriogenicznym [28].

W licznych przypadkach stwierdzono jednak destrukcyjny wpływ osadów. Zwykle osady na komorze spalania, grzybkach zaworów, wtryskiwaczach, świecach, tłokach, pierścieniach tłokowych są niepożądane i szkodliwe [29, 30, 31]. Istnienie osadów komory spalania jest nieuniknione, przy stosowaniu paliwa ropopochodnego i oleju smarowego, lecz istnieją sposoby zmniejszania ich powstawania [33]. Na tworzenie

osadów w silnikach benzynowych i dieslowych, ma wpływ typ silnika, rodzaj paliwa, typ oleju i biokomponentu, dodatki do paliw, recyrkulacja spalin i przewietrzanie skrzyni korbowej. Składniki paliwa, oleju silnikowego i biokomponenty inicjują powstawania zanieczyszczeń paliwa. W Teheranie (Iran) w wyniku zastosowania do benzyny detergentu Power Clean (firmy Power Clean 2000 Inc.) uzyskano zmniejszenie osadów w silnikach o zapłonie iskrowym i redukcje emisji CO z samochodów Peykan i Pride średnio o 29,7% i 34,3% oraz HC zmniejszyły się odpowiednio o 18,6% i 17,3% [32].

Poprzez dodatki detergentowo-dyspergujące do benzyny można ograniczyć tworzenie się osadów zaworów dolotowych, wtryskiwaczy i komór spalania i ich wpływu na zużycie paliwa, emisję i właściwości trakcyjne silnika [31, 33]. Gromadzeniu się osadów wewnętrznych jak i zewnętrznych silników benzynowych, zasilanych mieszaniną benzyny i etanolu, najskuteczniej jest zapobiegać poprzez dodatek detergentowo-dyspergujący (DEM1, odpowiedniej budowy N-alkilowana pochodna benzoksazyny) [34].

Osady silnika spalinowego są analizowane metodą: optyczną mikroskopową, mikroskopii elektronowej skaningowej i transmisyjnej, dyfraktometrii rentgenowskiej (FTIR), synchrotronową mikrotomografią promieni (SR- μ CT), fluorescencją rentgenowską synchrotronu (SXRF), termogravimetryczną (TGA), analizą elementarną (CHN) i innymi. Do oceny rozkładu wielkości porów stosuje się metodologię funkcjonału gęstości DFT (Density Functional Theory) i porozymetrię rtęciową MIP (Mercury Intrusion Porosimetry).

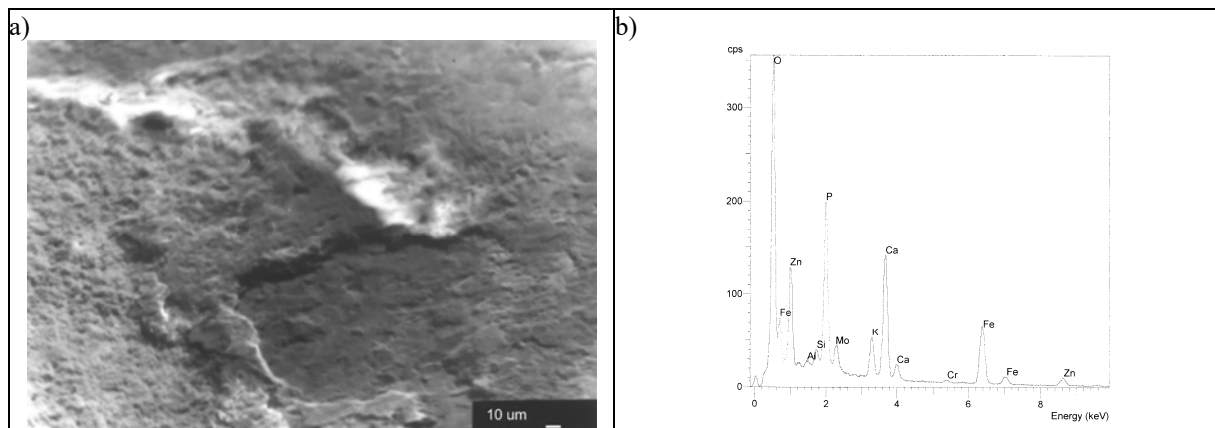
Oceny skłonności benzyn i oleju napędowego do tworzenia osadów w układach dolotowych silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym, na zaworach, w komorach spalania, świecach, wtryskiwaczach wymaga odpowiednich metodyk i rodzaju wzorcowych silników oraz wyposażenia [35, 36, 37]. Zwiększyła się skłonność benzyn do tworzenia osadów w układach dolotowych, na zaworach wlotowy i w komorach spalania silników w wyniku stosowania do benzyn komponentów z krakingu termicznego odpadów oraz także powstają szlamy różne w tym czarne, laki i substancje żelowe, w wyniku interakcji zachodzących pomiędzy paliwem a pakietami dodatków stosowanych w wysokojakościowych olejach silnikowych. Spowodowało to konieczność opracowania metod badania paliwa w testach stanowiskowych silników CEC (Coordinating European Council for the Development of Performance Tests for Transportation Fuels, Lubricants and Other Fluids): CEC F-04-87 (silnik Opel Kadett z dwoma gaźnikami i testem symulującym warunki jazdy miejskiej), CEC F-05-93 (silnik MB M102E z wielopunktowym pośrednim wtryskiem paliwa i testem symulującym warunki jazdy miejskiej), CEC F-20-98 (silnik MB M111 z wielozaworowymi głowicami i pośrednim, sekwencyjnym, w pełni elektronicznym wtryskiem paliwa z automatycznie powtarzanym cyklem, symulującym warunki jazdy miejskiej) oraz wstępne warunki testu silnika GDI (Gasoline Direct Injection) i silników z grupy o zmniejszonych wymiarach lecz mocno wysiłonych „downsizing”, przez grupy robocze CEC TDG-034.

Osady powstałe z benzyny i oleju silnikowego, pomimo zastosowania komponentów detergentowo-dyspergujących, odkładają się na wtryskiwaczach, zaworach dolotowych i komorach spalania silników mogą powodować różne problemy z ich parametrami trakcyjnymi i właściwościami użytkowymi oraz emisją, w tym spełnieniem zawartości normowanych składników szkodliwych: CO, HC, NO_x i PM.

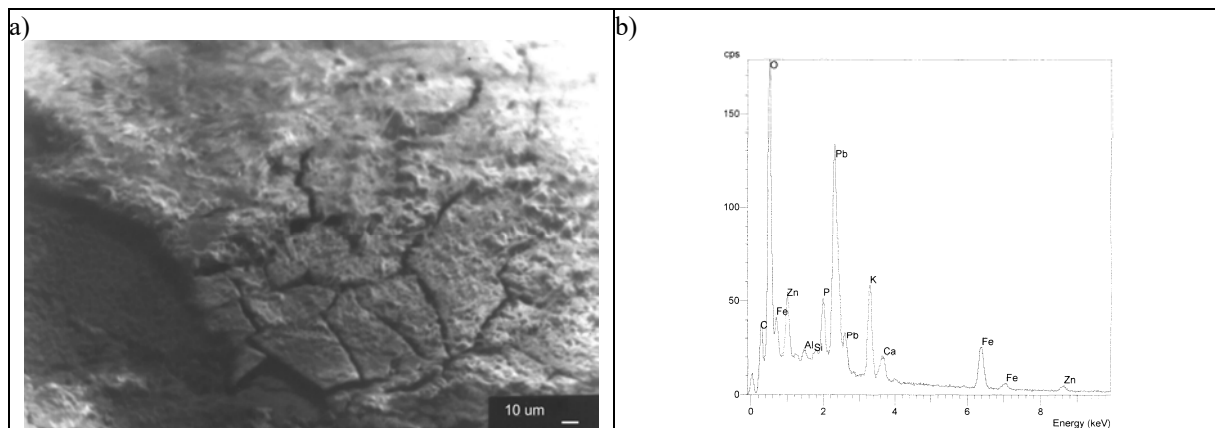
Metody badań i dopuszczalne wartości osadów silników o zapłonie iskrowym, określone w badaniach stanowiskowych i przebiegowych, są zawarte także w Światowej Karcie Paliwowej (Worldwide Fuel Charter) i normach amerykańskich: ASTM D 5500 (silnik BMW 318i 1.8 dm³, test przebiegu 16000 km), ASTM D 6201 (silnik FORD 2.3 dm³, 100 h test stanowiskowy), ASTM D 5598 (silnik Chrysler PFI 2.2 dm³ Turbo, test przebiegu 16000 km) oraz ASTM D 6421 (silnik Chrysler PFI 2.2 dm³ Turbo, test stanowiskowy 44 h).

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Zawory i gniazda zaworowe wymontowano z głowic silników samochodu Fiat 126P oraz Polonez 1500, po badaniach przebiegowych w warunkach normalnych. Badany samochód Fiat 126P miał silnik zasilany benzyną uniwersalną bezołowiową U-95 oraz przebieg 40000 km. Silnik samochodu FSO Polonez do przebiegu 22000 km pracował na benzynie Uniwersalnej bezołowiowej U-95 oraz następnie poprzez dodatkowy przebiegu 19000 km na etylinie E94, benzynie o dodatku przeciwstukowym tetraetylołów. Obydwa silniki miały olej silnikowy mineralny 15W-40 SL/CF. Skład chemiczny warstw powierzchniowych gniazd zaworowych i przyłgni zaworów określano metodą mikroanalizy rentgenowskiej. Stosowano przystawkę do mikroanalizy rentgenowskiej Link Oxford współpracującą z mikroskopem skaningowym Novascan 30.



Rysunek 1 – Charakterystyka gniazda zaworu wylotowego, wzdłuż obwodu, po przeprowadzeniu badań przebiegowych 40000 km w warunkach normalnych, z zasilaniem silnika benzyną uniwersalną bezołowiową U-95: a) mikrofotografia przyłgni zaworu, b) spektrogram i skład chemiczny (K=6,65%, P=19,18%, Zn=12,57%, Ca=20,02%, Fe=28,76%, Cr=0,81%, Cu=0,23%, Mo=10,13%, Al=0,51%, Si=1,15%), (zawartość wagowa)



Rysunek 2 – Charakterystyka gniazda zaworu wylotowego, wzdłuż obwodu, po przeprowadzeniu badań przebiegowych 22000 km w warunkach normalnych, z zasilaniem silnika benzyną uniwersalną bezołowiową U-95 oraz następnie dodatkowym przebiegu 19000 km z zasilaniem benzyną, o dodatku przeciwstukowym tetraetylołowiu, etyliną E94: a) mikrofotografia przyłgni zaworu, b) spektrogram i skład chemiczny (K=15,99 Pb=44,10%, P=7,77%, Zn=7,61%, Ca=3,33%, Fe=19,94, Al=0,97%, Si=0,29%), (zawartość wagowa)

Pracujące w spalinach z benzyny bezołowiowej U-95 gniazda zaworowe wylotowe pokryte są silnymi narostami (rys. 1). Narosty te zawierają K, P, Ca, Zn o postaci tlenków, o czym świadczy silny spektr tlenu. Hipotezę tę należałoby jednak zweryfikować badaniami fazowymi. Warstwa ta jest prawdopodobnie znacznie twardsza od warstwy utworzonej na gniazdach zaworowych wylotowych w silniku zasilanym benzyną bezołowiową U-95 a następnie ołowiową E94 (rys. 2). Grubość tej warstwy (rys. 1) jest nieco większa niż warstwy z ołowiem, o czym świadczy bardzo słaby spektr żelaza leżącego poniżej, w metalu gniazd zaworowych.

Przyłgni zaworów wylotowych silnika zasilanego benzyna bezołowiową U-95 mają także narosty z bardzo dużym udziałem Ca, P, K i Zn, w postaci tlenków. Udział poszczególnych pierwiastków jest nieco inny niż w narostach na przyłgniach gniazd ze względu na inną temperaturę pracy grzybków zaworów (wyższą). Obydwa gniazda zaworowe na powierzchni przyłgni zawierają także Si i Al (z głowicy silnika AK51 / AlSi5Cu1).

PODSUMOWANIE

Zwiększyła się skłonność benzyn do tworzenia osadów w układach dolotowych, na zaworach wlotowy i w komorach spalania silników w wyniku stosowania do benzyn komponentów z krakingu

termicznego odpadów. Osady powstałe z benzyny i oleju silnikowego, pomimo zastosowania komponentów detergentowo-dyspergujących, odkładając się w wtryskiwaczach, zaworach dolotowych i komorach spalania silników mogą pogarszać parametry trakcyjne oraz zwiększać emisję składników szkodliwych spalin: CO, HC, NOx i PM. Powstają także szlamy czarne, laki i substancje żelowe, w wyniku interakcji zachodzących pomiędzy paliwem a pakietami dodatków wysokiej jakości olei silnikowych.

Głównymi czynnikami niekorzystnie oddziałującymi na złożenia gniazdo - zawór są procesy tribologiczne, pełzanie, zużycie zmęczeniowe i wytrzymałościowe. Oddziaływanie gazów spalinowych na układ wylotowy silnika, w tym na gniazda zaworowe i zawory silnikowe jest zależne od ich temperatury oraz składników chemicznych paliwa: tlenu, tlenku siarki, związków ołowiu, tlenku i dwutlenku węgla, tlenków azotu, węglowodorów, benzenu, metanolu, etanolu, alkoholi, eterów, żywic, przegrzanej para wodnej, cząstek stałych, niespalonej benzyna i jej dodatków oraz właściwości oleju silnikowego.

Osady na powierzchniach gniazd zaworowych, zaworach, prowadnicach zaworowych mogą oddziaływać ochronnie, zwiększając ich trwałość i polepszać właściwości użytkowe.

Pracujące w spalinach z benzyny bezołowiowej U-95 gniazda zaworów wylotowych pokryte są silnymi narostami. Narosty te zawierają K, P, Ca i Zn o postaci tlenków, o czym świadczy silny spektr tlenu (rys. 1). Warstwa ta jest prawdopodobnie znacznie twardsza od warstwy utworzonej w silniku zasilanym kolejno benzyną bezołowiową U-95 i ołowiową E94 (rys. 2) i zabezpiecza gniazdo nie tylko chemicznie, ale i mechanicznie. Grubość tej warstwy jest nieco większa niż warstwy utworzonej z benzyny E94, z tetraetylołowiem, o czym świadczy mniejszy spektr żelaza leżącego poniżej, w gnieździe zaworu z żeliwa. W narostach występują także Al i Si pochodzące od metalu głowicy. Z kolei przyłgnie gniazd zaworowych dolotowych i zaworów dolotowych nie mają jakichkolwiek narostów.

Z kolei te elementy, w silniku zasilanego benzyną bezołowiową a następnie ołowiową (rys. 2) pokryte są silnymi narostami pierwiastków metalicznych zawierających Pb i Fe. Ołów wydzielił się w cyklu pracy silnika z etyliny E94. Spektr od żelaza może być także zwiększany przez metal spod narostu. Występują także K, Zn i Ca, które wydzieliły się we wcześniejszym cyklu pracy silnika zasilanego benzyną bezołowiową U-95. Występują również Al i Si pochodzące z metalu głowicy. Bardzo silny spektr od tlenu dowodzi, że pierwiastki metaliczne w naroście związane są w tlenki.

Zamieszczone wyniki uzyskano na podstawie badań gniazd zaworowych i zaworów głowicy silnika Fiat 126P po przebiegu 40000 km, zasilanego benzyną bezołowiową uniwersalna U-95 oraz silnika samochodu Polonez 1500 po przebiegu 22000 km, z zasilaniem silnika benzyną uniwersalną bezołowiowa U-95 oraz następnie dodatkowym przebiegu 19000 km z zasilaniem benzyną, o dodatku przeciwstukowym tetraetylołowem, etylina E94. Obydwa silniki miały olej silnikowy mineralny 15W-40 SL/CF.

LITERATURA

1. Forsberg P., Debord D., Jacobson S.: Quantification of combustion valve sealing interface sliding - A novel experimental technique and simulations. *Tribology International*, 69, 150-155, 2014.
2. Forsberg P., Gustavsson F., Hollman P., Jacobson S.: Comparison and analysis of protective tribofilms found on heavy duty exhaust valves from field service and made in a test rig. *Wear*, 302 (1-2), 1351-1359, 2013.
3. Forsberg P., Hollman P., Jacobson S.: Wear mechanism study of exhaust valve system in modern heavy duty combustion engines. *Wear*, 271 (9-10), 2477-2484, 2011.
4. Hong J. S., Kim Y. S., Chun K. J.: Study on exhaust valve and seat insert wear depending on fuel type. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 13 (2), 253-260, 2012.
5. PN-EN 228:2013-04 - wersja polska. Paliwa do pojazdów samochodowych. Benzyna bezołowiowa - Wymagania i metody badań.
6. Dziennik Ustaw z 2015 r. Nr 221 poz. 1680, z dnia 23 października 2015 r. Warszawa, Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych.
7. Kajdas Cz.: Podstawy zasilania paliwem i smarowania samochodów. Warszawa, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 1983.
8. Baczewski K., Kałdoński T.: Paliwa do silników o zapłonie iskrowym. Warszawa, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2005.
9. Chun K. J., Kim J. H., Hong J. S.: A study of exhaust valve and seat insert wear depending on cycle numbers. *Wear*, 263, 1147-1157, 2007.
10. Ramalho A., Kapsa Ph., Bouvard G., Abry J.-C., Yoshida T., Charpentier M., Bourgeois M.: Effect of temperatures up to 400 °C on the impact-sliding of valve-seat contacts. *Wear*, 267 (5-8), 777-780, 2009.

11. Messaadi M., Kapsa Ph.: Wear behavior of high chromium sintered steel under dynamic impact-sliding: Effect of temperature. *Tribology International*, 100, 380-387, 2016.
12. Baiamonte L., Marra F., Gazzola S., Giovanetto P., Bartuli C., Valente T., Pulci G.: Thermal sprayed coatings for hot corrosion protection of exhaust valves in naval diesel engines. *Surface & Coatings Technology*, 295, 78-87, 2016.
13. Elo R., Jacobson S.: Formation and breakdown of oil residue tribofilms protecting the valves of diesel engines. *Wear*, 330, 193-198, 2015.
14. Vera-Cardenas E. E., Lewis R., Slatter T.: Sliding wear study on the valve-seat insert contact. *Open Journal of Applied Sciences*, 7 (2), 42-49, 2017.
15. Mascarenhas L. A. B., Gomes J. de O., Beal V. E., Portela A. T., Ferreira C. V., Barbosa C. A.: Design and operation of a high temperature wear test apparatus for automotive valve materials. *Wear*, 342, 129-137, 2015.
16. Mascarenhas B. L. A., Gomes J. de O., Barbosa C., Nogueira B. T., Portela A. T.: Analysis of the tribological behaviour of an automotive engine exhaust valve and a valve seat using a newly developed high temperature workbench. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 37 (6), 1743-1749, 2015.
17. Ramalho A., Kapsa Ph., Bouvard G., Abry J.-C., Yoshida T., Charpentier M., Bourgeois M.: Effect of temperatures up to 400 °C on the impact-sliding of valve-seat contacts. *Wear*, 267 (5-8), 777-780, 2009.
18. Von Berg J., Ziermann J., Reichert R., Obermeier W., Eickhoff M., Krötz G., Thoma U., Cavalloni C., Nendza J.P.: Measurement of the cylinder pressure in combustion engines with a piezoresistive β -SiC-on-SOI pressure sensor. *IEEE 4th International Conference on High Temperature Electronics*, 1998.
19. Hong J. S., Chun K. J., Youn Y. H.: A study on wear and wear mechanism of exhaust valve and seat insert depending on different speeds using a simulator. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 20 (12), 2052-2060, 2006.
20. Chun K.J., Kim J.H., Hong J.S.: A study of exhaust valve and seat insert wear depending on cycle numbers. *Wear*, 263, 1147-1157, 2007.
21. Baiamonte L., Marra F., Gazzola S., Giovanetto P., Bartuli C., Valente T., Pulci G.: Thermal sprayed coatings for hot corrosion protection of exhaust valves in naval diesel engines. *Surface & Coatings Technology*, 295, 78-87, 2016.
22. Kerminen V.-M., Mäkelä T. E., Ojanen C. H., Hillamo Risto E.: Characterization of the particulate phase in the exhaust from a diesel car. *Environmental Science & Technology*, 31 (7), 1883-1889, 1997.
23. Oanh N. T. K., Thiansathit W., Bond T. C.: Subramanian R., Winijkul E., Paw-armardt I.: Compositional characterization of PM2.5 emitted from in-use diesel vehicles. *Atmospheric Environment*, 44 (1), 15-22, 2010.
24. Vera-Cardenas E. E., Lewis R., Slatter T.: Sliding wear study on the valve-seat insert contact. *Journal: Open Journal of Applied Sciences*, 7 (2), 42-49, 2017.
25. Cavalieri F. J., Zenklusen F., Cardona A.: Determination of wear in internal combustion engine valves using the finite element method and experimental tests. *Mechanism and Machine Theory*, 104 (81-99), 2016.
26. Witek L.: Failure and thermo-mechanical stress analysis of the exhaust valve of diesel engine. *Engineering Failure Analysis*, 66, 154-165, 2016.
27. Patel M., Aswath P. B.: Structure and chemistry of crankcase and cylinder soot and tribofilms on piston rings from a Mack T-12 dynamometer engine test. *Tribology International*, 77, 111-121, 2014.
28. Jaswin M. A., Lal D. M.: Optimization of the cryogenic treatment process for En 52 valve steel using the grey - Taguchi method. *Materials and Manufacturing Processes*, 25 (8), 842-850, 2010.
29. Song H., Xiao J., Chen Y., Huang Z.: The effects of deposits on spray behaviors of a gasoline direct injector. *Fuel*, 180, 506-513, 2016.
30. Wang B. Badawy T., Jiang Y., Xu H., Ghafourian A., Zhang X.: Investigation of deposit effect on multi-hole injector spray characteristics and air/fuel mixing process. *Fuel*, 191, 10-24, 2017.
31. Shu G., Dong L., Liang X.: A review of experimental studies on deposits in the combustion chambers of internal combustion engines. *International Journal of Engine Research*, 13 (4), 357-369, 2012.
32. Zand A. D., yabeigi b. G. N., Mikaelli A. T., Pezeshk H.: The influence of deposit control additives on exhaust CO and HC emissions from gasoline engines (case study: Tehran). *Transportation Research Part D-Transport and Environment*, 12 (3), 189-194, 2007.

33. Stępień Z., Oleksiak S.: Deposit forming tendency in spark ignition engines and evaluation of gasoline detergent additives effectiveness. *Journal of KONES Powertrain and Transport*, 16 (2), 421-431, 2009.
34. Stępień Z.: Study of the various factors influencing deposit formation and operation of gasoline engine injection systems. *Book Series: IOP Conference Series-Materials Science and Engineering*, 148, Article Number UNSP 012052, 2016.
35. Stępień Z., Oleksiak S., Dybich K.: Ocena właściwości użytkowych paliw na stanowiskach silnikowych. *Nafta-Gaz*, 65 (1), 65-74, 2009.
36. CEC F-04-87 - The evaluation of gasoline engine intake system deposition. CEC F-05-93 - Inlet valve cleanliness in the MB M102E engine. CEC F-16-96 - Assessment of the inlet valve sticking tendency of gasoline fuels. CEC F-20-98 M111 - Gasoline inlet valve. CEC F-20 - Test method for inlet valve cleanliness. CEC L-082-97 - Spectrophotometric determination of soot in oil. CEC L-083-97 - Kinematic viscosity measurement of used oil. CEC L-106-14 DV6 - Test development sponsor. CEC TDG L 111 EP6CDT - Piston cleanliness Test development sponsor.
37. CEC F-23-01 - Procedure for diesel engine injector nozzle coking test. CEC F-98-08 DW10B - Diesel injector nozzle fouling. CEC TDG F 110 DW10C - Internal Diesel injector deposits.

STRESZCZENIE

MICHALSKI Jacek. Charakterystyka osadów na elementach silnika spalinowego powstałych z procesu spalania / MICHALSKI Jacek // *Wisnyk Narodowego Uniwersytetu Transportu*. – K. : NTU, 2017. – № 39.

Представлено характеристику осадков (третье тело, трибофиль, трибопеллюла, защитный слой процесса использования) созданных на клапанах и клапанах способных оказывать защитное действие перед износом и осадков (закоксования) имеющих разрушительное влияние на эксплуатационные свойства транспортных средств и окружающую среду. Те последние встречаются в камере сгорания, грибках клапанов, форсуночках, свечах, кольцах, кольцах цилиндров и фильтрах системы выпуска выхлопных газов автомобиля. Составляющие топлива, масла двигателя и биодобавки инициируют образование черных нагара, лаков и веществ желеобразных. Благодаря добавкам детергентно-диспергирующим можно ограничить образование осадков на клапанах долевых, форсуночках, комках сгорания и их влияние на расход топлива, свойства тяговые автомобиля и спровоцировать уменьшение выброса CO, HC как и понизить температуру зажигания процесса окисления (выгорания) частиц твердых в фильтре автомобилей. Исследованы бензины автомобильные и материалы клапанов и клапанов. Приведены примерные микрофотографии пригляни клапанов выхлопного и составы химические осадков двигателя работающего бензином универсальным безоловянистым U-95, для автомобиля по пробегу 40000 км, и двигателя работающего бензином универсальным безоловянистым U-95 и затем дополнительно бензином оловянистым, этилированным E94, по пробегу автомобиля соответственно 22000 км и 19000 км.

РЕФЕРАТ

МІХАЛЬСЬКІ Яцек. Характеристика відкладень у двигуні внутрішнього згорання, які утворились в процесі горіння / МІХАЛЬСЬКІ Яцек // *Вісник Національного транспортного університету*. Серія "Технічні науки". Науково-технічний збірник. – К.: НТУ, 2017. – Вип. 3 (39).

У статті представлено характеристику відкладень (третє тіло, трибо шар, трибо покриття, захисний, експлуатаційний шар), утворившихся на сідлах клапанів та клапанах, які можуть виконувати зносозахисні функції, та відкладень (закоксовань), які можуть чинити негативний вплив на експлуатаційні характеристики колісних транспортних засобів та навколишнє середовище. Останні утворюються в камері згорання, на сідлах клапанів, форсунках, свічках запалювання, поршнях, поршневих кільцях і фільтрах системи випуску вихлопних газів. Компоненти палива, моторної оливи і біопалива сприяють утворенню чорного нагару, сургучів і золістих речовин. Мийно-диспергуючі присадки можуть зменшити утворення відкладень на впускних клапанах, форсунках, камері згорання та їх вплив на витрату палива, тягові властивості транспортного засобу, а також зменшити викиди CO і CH, знизити температуру початку окислення (горіння) твердих частинок в фільтрі автомобіля. Було охарактеризовано автомобільний бензин та матеріали сідла клапанів і самого клапана. Наведені приклади мікрофотографій сідла випускного клапана і хімічного складу відкладень в двигуні, що працював на неетильованому бензині А-95, для автомобіля з пробігом 40000 км, та двигуна, який працював на неетильованому бензині А-95, а потім на етильованому бензині Е94, після пробігу, відповідно 22000 км і 19000 км.

ABSTRACT

MICHALSKI Jacek. Characteristic deposits on elements internal combustion engine formed from the combustion process. Visnyk National Transport University. Series “Technical sciences”. Scientific and Technical Collection. – Kyiv. National Transport University, 2017. – Issue 3 (39).

Deposits (third body, tribofilm, tribocoating, exploitation process protection layer) characteristics are shown formed on the valve seats and valves can be protective against wear and deposits (coke) having destructive impact on operating characteristics of motor vehicles and the environment. Deposits occur on the combustion chamber, valve fungus, injectors, spark plugs, pistons, piston rings and outlet system exhaust filters. The components of fuel, engine oil and bio components initiate the formation of black sludge, lakes and gel substances. Detergent-dispersant additives can limit the formation of deposits on intake valves, injectors, combustion chambers and their effect on fuel consumption, traction properties of the vehicle, and reduce CO, HC emissions, and reduce the temperature of initiation of oxidation (burning) of particulates in the car filter. Car gasoline and valve seat materials and valves have been characterized. Examples are microphotographs of the seats of the outlet valve seats and chemical composition of the engine deposits fed with unleaded gasoline U-95, for a car after 40,000 km, and engine powered by unleaded gasoline U-95 and then with leaded petrol, ethyl E94, after driving the car, respectively 22,000 km and 19,000 km.

AUTOR:

MICHALSKI Jacek, Prof. dr hab. inż, Politechnika Rzeszowska, Katedra Silników Spalinowych i Transportu, Al. Powstańców Warszawy 12, tel.: +48 17 865 1531, 35-959, Rzeszów, Polska

АВТОР:

МІХАЛЬСЬКІ Яцек, професор, доктор хабілітований, Жешовська Політехніка, Кафедра двигунів внутрішнього згоряння і транспорту, Бульвар Повстанців Варшави 12, тел.: +48 17 865 1531, 35-959, Жешув, Польща

AUTHOR:

MICHALSKI Jacek, Rzeszow University of Technology, Department of Internal Combustion Engines and Transport, Warsaw Insurgents Boulevard 12, tel.: +48 17 865 1531, 35-959, Rzeszow, Poland

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Посвятенко Е.К., доктор технічних наук, професор, Національний Транспортний Університет, професор кафедри виробництва, ремонту та матеріалознавства, Київ, Україна.

Бортницький П.І., кандидат технічних наук, Національний транспортний університет, професор кафедри технічної експлуатації автомобілів та автосервісу, Київ, Україна.

REVIEWERS:

Posvyatenko E.K., Doctor of Technical Sciences, Professor, National Transport University, Professor of the Manufacturing, Repair and Materials Engineering Department, Kyiv, Ukraine.

Bortnytskyi P.I., PhD in Technical Science, National Transport University, Professor of the Technical operation of cars and car services department, Kyiv, Ukraine, Kyiv, Ukraine.

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Посвятенко Э.К., доктор технических наук, профессор, Национальный Транспортный Университет, профессор кафедры производства, ремонта и материаловедения, Киев, Украина.

Бортницкий П.И., кандидат технических наук, Национальный транспортный университет, профессор кафедры технической эксплуатации автомобилей и автосервиса, Киев, Украина.