

Г.В. Дорожинська, Г.В. Дорожинський, В.П. Маслов

ОСОБЛИВОСТІ РЕФРАКТОМЕТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ МОТОРНИХ ОЛИВ ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

Експериментально показано, що інформаційно-важливим для аналізу стану моторної оливи є початковий етап експлуатації в двигуні автомобіля. Моторна олива в процесі роботи змінює свої фізико-хімічні властивості, при цьому часті випадки, коли один або кілька показників якості оливи досягають граничних значень задовго до його регламентної заміни. З метою запобігання випаданню в осад продуктів окиснення в оливи вводять спеціальні присадки, при зменшенні яких у процесі використання настає різке зниження експлуатаційних характеристик, що призводить до швидкого зносу двигуна. Тому вивчення інтенсивності деградації моторних олив є важливим напрямком для збільшення ресурсу двигуна та діагностики моторних олив у процесі експлуатації. Нами було досліджено 9 зразків оливи Hyundai Super Extra 5W-30 відповідно до пробігу автомобіля 47, 150, 197, 292, 387, 549, 644, 834 та 928 км, а також 8 зразків оливи Castrol Edge 5W-40 відповідно до пробігу автомобіля 20, 40, 60, 100, 170, 250, 500 та 1000 км та проведено порівняльні дослідження їх рефрактометричних характеристик. У моторній оливі марки Castrol фізико-хімічні зміни проходили більш інтенсивно, ніж у моторній оливі марки Hyundai, оскільки вже за перші 250 км пробігу відносний зсув резонансного кута досяг 97% свого максимуму і становив 0,47 кут. град. За результатами порівняльних досліджень рефрактометричних характеристик поверхневого плазмонного резонансу зразків моторних олив двох марок Hyundai Super Extra 5W-30 та Castrol Edge 5W-40 з різним терміном експлуатації встановлено, що відносна зміна кутового положення резонансного кута за період експлуатації може свідчити про швидкість деградації моторної оливи, а зменшення його величини протягом перших 100 км пробігу – про потрапляння в оливу неорганічних домішок (сажі, палива, атмосферної вологи), що може характеризувати стан паливно-змащувальної системи автомобіля. Результати роботи можуть бути корисні для розробки нових додаткових діагностичних систем станцій технічного обслуговування автомобілів.

Ключові слова: діагностика, поверхневий плазмонний резонанс, синтетичні моторні оливи, двигун автомобіля, експлуатаційний знос.

1. ВСТУП

Мастильні матеріали застосовуються у багатьох галузях промисловості, таких як металургія, металообробка і машинобудування, автомобільна промисловість, гірничодобувні компанії тощо. Одним з найбільших споживачів мастильних матеріалів є автомобільна промисловість. Жорсткість екологічних стандартів приводить до збільшення частки мастил з властивостями енергозбереження та біорозкладання, що зменшує термін експлуатації моторних олив. Моторна олива у процесі роботи змінює свої фізико-хімічні властивості, при цьому часті випадки, коли один або кілька показників якості оливи досягають граничних значень задовго до його регламентної заміни. З метою запобігання випаданню в осад продуктів окиснення в оливи вводять спеціальні присадки, при зменшенні яких у процесі використання настає різке зниження експлуатаційних характеристик, що призводить до швидкого зносу двигуна. Тому вивчення інтенсивності деградації моторних олив є важливим напрямком для збільшення ресурсу двигуна та діагностики моторних олив у процесі експлуатації.

Основними й найбільш розповсюдженими методами діагностики якості моторної оливи є фотометрія, флуоресцентний аналіз, інфрачервона Фур'є-спектроскопія, атомно-абсорбційна спектрометрія, імпедансометрія і метод зважування. Суть фотометричного методу [1] полягає у визначенні оптичної щільності на певній довжині хвилі опромінення зразка моторної оливи та оцінка за її величиною ступеня забруднення оливи. Перевагами цього методу є простота у реалізації та зчитуванні результату, потреба у невеликій кількості

досліджуваної оливи (0,3–2 мл), висока швидкість аналізу (декілька секунд). Імпедансний метод полягає у визначенні діелектричної проникності моторної оливи за частотними характеристиками дійсної та уявної складової їх повного опору. Недоліком методу є те, що діелектрична проникність оливої залежить не тільки від їх кислотності, а й від вмісту вологи, ступеня забруднення механічними частинками неметалевого походження. Спільними недоліками фотометричного та імпедансного методів є низька точність та неможливість визначення причин зміни оптичної щільності та діелектричної проникності моторної оливи, що не дає можливості розділити вклад окиснення самої оливи та потрапляння до її складу продуктів зносу двигуна автомобіля, палива, води тощо. Аналіз флуоресцентним методом полягає у вимірюванні інтенсивностей флуоресценції на певних довжинах хвиль свіжої оливи та оливи, що перебувала в експлуатації, та порівняння амплітуд флуоресценції, що дозволяє визначити ступінь окиснення оливи [2]. Метод недостатньо чутливий, оскільки амплітуда флуоресценції різко зменшується при збільшенні терміну експлуатації оливи через розсіяння її випромінювання на частинках продуктів зносу та бруду. Крім того, метод потребує високовартісного обладнання, такого як фотопомножувачі, і більші об'єми проб через особливості оптичної геометрії методу, ніж фотометричний метод (1–4 мл).

Метод молекулярної інфрачервоної Фур'є-спектроскопії полягає у визначенні окиснення оливи за утворенням функціональних груп, які мають резонансне поглинання на певній довжині хвилі [3]. Перевагами методу є можливість роботи у широкому діапазоні довжин хвиль без зміни диспергуючого елемента, швидка реєстрація спектра, висока роздільна здатність. Проте обладнання є громіздким і високовартісним. У роботі [4] досліджувалися інфрачервоні спектри поглинання моторних оливої у залежності від тривалості роботи в двигуні, температурного окиснення (при температурі 170 °С) і від відсоткового вмісту вологи (води). Однак цей метод не дозволяє визначити наявність продуктів зносу, отже, може бути застосований лише для аналізу стану моторної оливи і не дає інформації щодо ступеня зносу двигуна.

Атомно-абсорбційна спектрометрія належить до методу спектрального аналізу мастила, при якому досліджувану пробу випаровують у плазмі, вимірюючи інтенсивність світла від джерела випромінювання, що проходить крізь пару проби, та судять про концентрацію елементів у мастилі. Метод не є експресним. Він ефективний для визначення концентрації тільки дрібних частинок зносу деталей та не реагує на великі частинки розміром понад 10 мкм [5].

Метод зважування полягає у визначенні масової частки домішок в оливі однієї марки шляхом порівняння питомої ваги вихідної оливи та оливи, що перебувала в експлуатації. У роботі [6] було проведено дослідження концентрації продуктів зносу двигуна у моторній оливі. Автори роботи досліджували оливи при відносно короткому терміні експлуатації 2,5 тис. км і при тривалій експлуатації (10-12 тис. км). Порядок вимірюваних величин продуктів зносу у мастилі знаходився у діапазоні 17...340 мкг/мл. Недоліком застосованого методу є низька чутливість і суттєві витрати часу для накопичення домішок в оливі. Крім того, цей метод не дозволяє діагностувати деградаційні процеси самої оливи.

Альтернативним методом діагностики моторних оливої є метод на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР) [7]. Прилади, що працюють на явищі ППР, мають високу чутливість до малих концентрацій досліджуваних речовин (0,01...2 нг/мл) [8, 9] і високу точність вимірювань [10]. Для спостереження ППР використовують конфігурацію Кречмана (рис. 1а), в якій поверхневі плаزمони збуджують монохроматичним *p*-поляризованим світлом від лазера (3) в тонкій металевій плівці (2), котра нанесена на робочу грань призми повного внутрішнього відбиття (4) і контактує з досліджуваною речовиною (1).

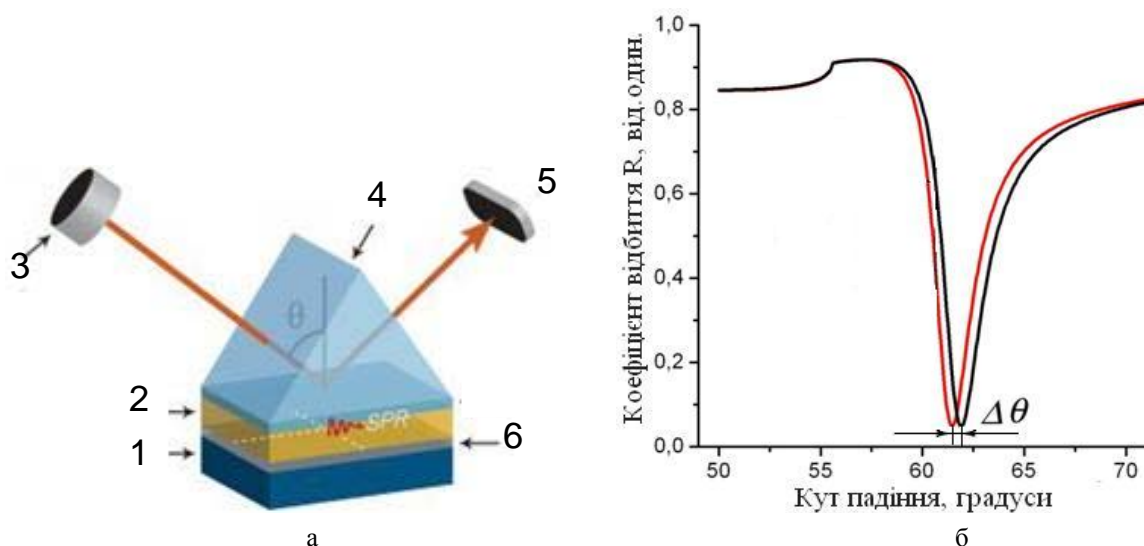


Рис. 1. Оптична схема в геометрії Кречмана (а): 1 – досліджувана речовина, 2 – металева плівка, 3 – лазер, 4 – призма, 5 – фотоприймач, 6 – аналіт; рефрактометрична характеристика ППР (б).

Явище ППР проявляється в тому, що при кутах більших за критичний у металевій плівці під дією лазерного випромінювання електрони провідності збуджуються, що спостерігається як різке зменшення інтенсивності відбитого світла, виміряного фотоприймачем 5 (коефіцієнта відбиття R) при певному резонансному куті падіння θ (рис. 1б). Величина резонансного кута залежить від діелектричної проникності ϵ речовини (показника заломлення, оскільки $\epsilon = n^2$) на поверхні металевої плівки. Збільшення показника заломлення досліджуваної речовини призводить до пропорційного зсуву резонансного кута на величину $\Delta\theta$ у бік більших кутів падіння (рис. 1б) або у бік менших кутів при зменшенні показника заломлення.

У процесі експлуатації моторної оливи внаслідок окиснення при контактуванні з агресивними та високотемпературними середовищами та при потраплянні продуктів зносу механізмів двигуна зростає оптична щільність, показник заломлення та їх в'язкість [11]. У роботі нами була показана можливість застосування методу ППР для визначення показників заломлення чистої та використаної (три тисячі кілометрів) синтетичної моторної оливи Mobil Super 3000 fe 5W-30. Було показано, що існують суттєві відмінності між цими двома зразками оливи як у показниках заломлення, так і за характером їх змін у часі. Показник заломлення чистої оливи зменшувався з часом, що пояснювалось впливом температурного фактора на зменшення її щільності, а для відпрацьованої оливи показник заломлення зростав внаслідок седиментації продуктів зносу та окиснення на поверхні чутливого елемента вимірювального пристрою. У роботі [12] вперше представлено можливість діагностики моторної оливи за допомогою методу ППР для порівняння оптичних параметрів, характерних для вихідної свіжої оливи та використаної для різних термінів експлуатації. Це порівняння дозволило визначити не тільки рівень деградації оливи, а й наявність частинок зносу в ній. У цій роботі досліджували чотири зразки моторної оливи General Motors genuine dexos 2 5W-30, а саме: один – в стані постачання від виробника та три – після пробігу автомобіля 180, 430 і 712 км. Експериментально було показано, що використання методу ППР підвищує чутливість вимірювання концентрації зносу частинок у моторній оливі у порівнянні з відомим рефрактометричним методом. В обох роботах не було проведено детальне дослідження на початкових термінах експлуатації оливи. На нашу думку, інформаційно-важливим для *аналізу стану моторної оливи* є початковий етап пробігу. Тому у представленій роботі ми провели дослідження двох марок синтетичних моторних оливи у стані постачання від виробника та після 1000 км експлуатації в автомобілях з різним загальним терміном пробігу.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Об'єктом дослідження були зразки синтетичних олив марок Hyundai Super Extra 5W-30 та Castrol Edge 5W-40 в стані постачання від виробника (свіжі) та після пробігу в автомобілях марок «KIA Rio» (загальний пробіг автомобіля 133 тис. км) та «KIA Sportage» (загальний пробіг автомобіля 33 тис. км) відповідно. Оскільки метод ППР потребував малих об'ємів 10...100 мкл оливи (декілька краплин), то це дозволило відбирати пробу безпосередньо зі шупа показника рівня оливи двигуна та проводити дослідження без потреби доливання оливи у двигун. Було досліджено 9 зразків оливи Hyundai Super Extra 5W-30 відповідно до пробігу 47, 150, 197, 292, 387, 549, 644, 834 та 928 км, а також 8 зразків оливи Castrol Edge 5W-40 відповідно до пробігу 20, 40, 60, 100, 170, 250, 500 та 1000 км та проведено порівняльні дослідження їх рефрактометричних характеристик ППР. Вимірювання рефрактометричних характеристик ППР проводили на експериментальній установці, що складалась з ППР-рефрактометра «Плазмон-71» на основі геометрії Кречмана, шприцевого насоса і термостата, розроблених в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Рефрактометричні характеристики являли собою залежність напруги на виході фотоприймача приладу від кута падіння світла від лазера на межу поділу між чутливим елементом та досліджуваним середовищем. У даному експерименті ми застосовували вимірювальну кювету з об'ємом 70 мкл. Рефрактометр, насос і резервуари із зразками моторної оливи розміщувались в термостаті при температурі 20 °С для зменшення температурної похибки результату вимірювання [13]. Досліджувані зразки моторних олив по черзі прокачувались шприцевим автоматизованим насосом крізь вимірювальну комірку ППР-рефрактометра, котра забезпечувала їх контакт з поверхнею металевої плівки чутливого елемента рефрактометра для побудови рефрактометричної характеристики ППР і визначення її мінімуму.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Рефрактометричні характеристики ППР зразків моторної оливи Castrol Edge 5W-40 і моторної оливи Hyundai Super Extra 5W-30 наведено на рис. 2.

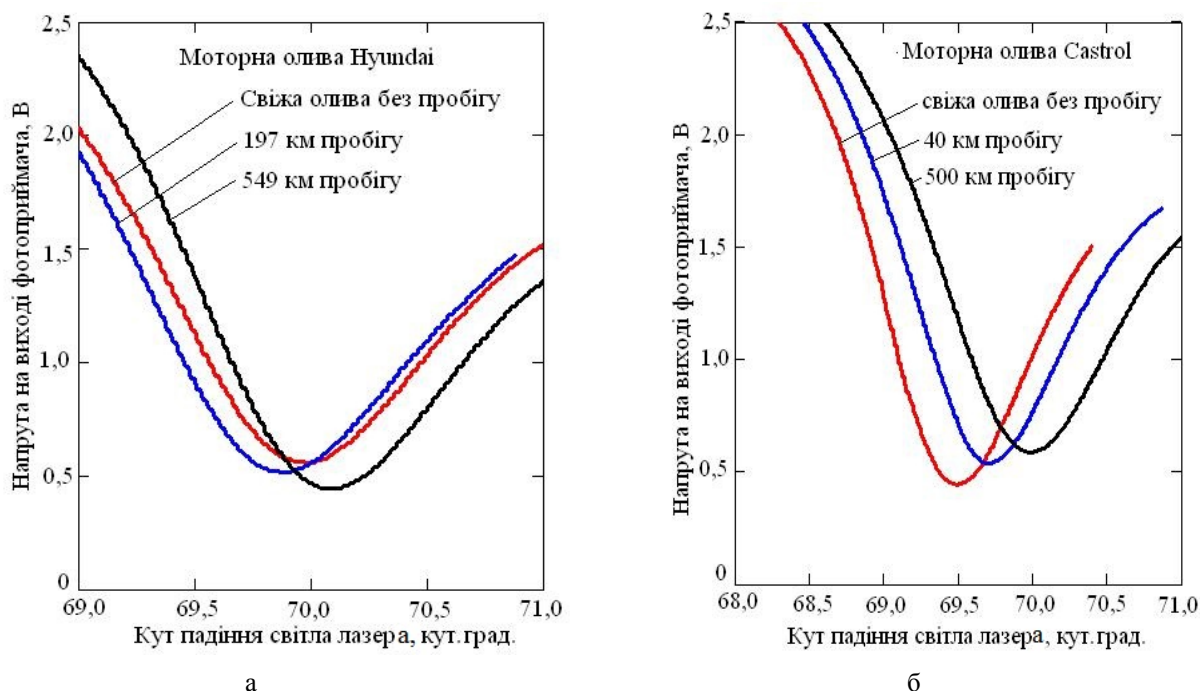
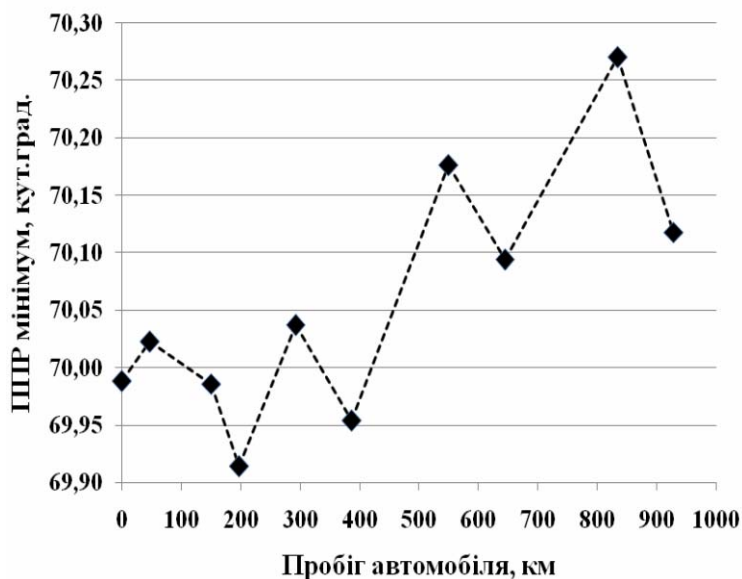


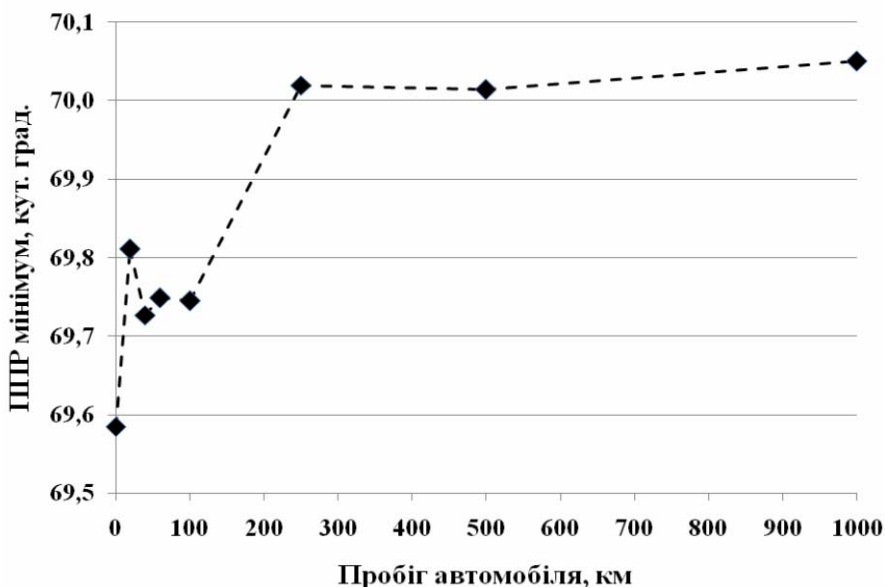
Рис. 2. Рефрактометричні характеристики поверхневого плазмонного резонансу для зразків моторних олив марок Hyundai Super Extra 5W-30 (а) та Castrol Edge 5W-40 (б) з різним пробігом автомобілей.

Графіки залежності куткових положень мінімумів рефрактометричних характеристик ППР для зразків моторних олив з різним терміном експлуатації наведено на рис. 3.

Спільними рисами характеристик на рис. 3 було зростання значення резонансного кута на початковому етапі експлуатації через потрапляння бруду зі стінок двигуна в оливу та його зменшення протягом наступних 100 км пробігу через потрапляння в оливу вологи та домішок з меншим показником заломлення. Це може характеризувати стан паливно-змащувальної системи автомобіля. Для оливи марки Hyundai Super Extra 5W-30 спостерігався більший негативний зсув резонансного кута (0,11 кут. град.), ніж для оливи Castrol Edge 5W-40 (0,083 кут. град.). Можна зробити припущення, що паливно-змащувальна система автомобіля марки «KIA Rio» більш зношена, ніж система автомобіля марки «KIA Sportage», що корелює з терміном експлуатації цих машин.



а)



б)

Рис. 3. Залежності куткового положення мінімуму характеристики відбиття при ППР для зразків моторної оливи Hyundai Super Extra 5W-30 (а) та Castrol Edge 5W-40 (б) з різним пробігом автомобілей.

Зі збільшенням пробігу понад 200 км для синтетичних олив резонансні кути зростали, причому для оливи марки Castrol Edge різка зміна резонансного кута була визначена вже на 250 км пробігу (0,44 кут. град.), а максимум кутового зсуву для оливи Hyundai Super Extra був визначений на 834 км пробігу (0,28 кут. град.). Внаслідок експлуатації протягом 1 тис. км їх значення зросло на 0,13 кут. град. та 0,47 кут. град. для моторних олив марок Hyundai та Castrol відповідно. Таким чином, у моторній оливі марки Castrol фізико-хімічні зміни проходили більш інтенсивно, ніж у моторній оливі марки Hyundai. На основі вимірних значень кутових зсувів можна зробити висновок, що моторна олива марки Hyundai є більш якісною з точки зору стабільності характеристик, ніж олива марки Castrol. Таким чином, аналізуючи експериментальні залежності резонансного кута ППР для різних моторних олив від пробігу автомобіля, можна вибирати оптимальну марку оливи для автомобіля в залежності від умов його експлуатації.

4. ВИСНОВКИ

Однією з причин забруднення олив найчастіше є їх окиснення та потрапляння в них неорганічних домішок: сажі, палива, атмосферної вологи і металевих частинок – продуктів зносу двигуна. Такі забруднювачі призводять до зростання показника заломлення оливи, що може бути визначено за зміною рефрактометричної характеристики поверхневого плазмонного резонансу – кутового положення резонансного кута. Перевагами методу ППР у порівнянні з існуючими методами діагностики є його експресність (результати у реальному часі), висока чутливість (0,01...2 нг/мл) та малий об'єм проби досліджуваної речовини (10...100 мкл). За результатами порівняльних досліджень таких характеристик моторних олив двох марок Hyundai Super Extra 5W-30 та Castrol Edge 5W-40 при їх експлуатації в двигуні автомобіля з пробігом 1000 км можна зробити такі висновки, які одержані вперше:

1. Відносна зміна кутового положення резонансного кута за період експлуатації може свідчити про відносну швидкість деградації моторної оливи. Так, у моторній оливі марки Castrol фізико-хімічні зміни проходили більш інтенсивно, ніж у моторній оливі марки Hyundai, оскільки вже за перші 250 км пробігу відносний зсув резонансного кута досяг 97% свого максимуму і становив 0,47 кут. град. При цьому для оливи марки Hyundai відносна зміна резонансного кута досягла свого максимуму тільки на 834 км пробігу (0,28 кут. град.).
2. Зростання значення резонансного кута одразу після заміни оливи свідчить про ступінь забрудненості двигуна, а його зменшення протягом наступних 100 км пробігу – про потрапляння в олию неорганічних домішок. Для оливи марки Hyundai спостерігався більший негативний зсув резонансного кута (0,11 кут. град.), ніж для оливи Castrol (0,083 кут. град.). Можна зробити припущення, що паливно-змащувальна система автомобіля марки «KIA Rio» більш зношена, ніж система автомобіля марки «KIA Sportage», що корелює з терміном експлуатації цих машин, 133 і 33 тис. км пробігу відповідно.

**FEATURES OF REFRACTOMETRIC CHARACTERISTICS
OF SURFACE PLASMON RESONANCE OF MOTOR OILS FOR USE**

It has been experimentally shown that the information-important for the analysis of the engine oil condition is the initial stage of operation in the engine of the car. Engine oil changes its physical and chemical properties during operation, with frequent cases where one or several indicators of oil quality reach limit values long before its regular replacement. In order to prevent precipitation of oxidation products into the oil, special additives are introduced into the oil, with the reduction of which in the process of use there is a sharp decrease in the operation characteristics, which leads to rapid deterioration of the engine. Therefore, the study of the intensity of degradation of motor oils is an important direction for increasing the engine life and diagnostics of motor oils during operation. We tested 9 samples of Hyundai Super Extra 5W-30 oil with a run of 47, 150, 197, 292, 387, 549, 644, 834 and 928 km, as well as 8 samples of Castrol Edge 5W-40 oil with a run of 20, 40, 60, 100, 170, 250, 500 and 1000 km, and comparative studies of their refractometric characteristics were carried out. According to the results of comparative studies of the surface plasmon resonance refractometric characteristics of motor oils samples by two brands Hyundai Super Extra 5W-30 and Castrol Edge 5W-40 with different mileage, it has been ascertained that the relative change in the angular position of the resonant angle during the period of operation can indicate the rate of degradation of motor oil, and a decrease in its value during the first 100 km of run - about the ingress of inorganic impurities in the oil: soot, fuel, water, antifreeze, which can characterize the state of the car fuel and lubrication systems. The results of the work may be useful for the development of new diagnostic systems of car maintenance stations.

Keywords: diagnostics, surface plasmon resonance, synthetic motor oils, car engine, operational wear.

1. Чакчир Б.А., Алексеева Г.М. Фотометрические методы анализа: Методические указания. СПб.: Изд-во СПХФА, 2002.
2. Забурнягин В.П., Яровой П.Н. Применение лазерного флуоресцентного анализа для идентификации нефтепродуктов. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1988. **48**, №5. С. 819–822.
3. Powell J.R., Toms A.M. Molecular Analysis of Lubricants by FTIR Spectroscopy. *P/PM Technol.* 1997. **10**, No 4. P. 58–64.
4. Bley T., Pignaneli E., Schütze A. Multi-channel IR sensor system for determination of oil degradation. *Journal of Sensors and Sensor Systems*. 2014. **3**. P. 121–132.
5. Мышкин Н.К., Холодилов О.В., Маркова Л.В., Семенюк М.С. Диагностика изнашивания смазанных подвижных сопряжений. *Трение и износ*. 1986. **7**, №6. С. 1091–1101.
6. Наглюк И.С. Оценка качества моторных масел при эксплуатации легковых автомобилей. *Автомобильный транспорт*. 2011. **46**. С. 184–186.
7. *Патент України № 102049*. В.В. Підгорний, В.П. Маслов, Г. В. Дорожинський. Спосіб контролю моторного мастила. 12.10.2015, бюл. №19.
8. Esteban O., Naranjo F.B., Díaz-Herrera N., Valdueza-Felip S., Navarrete M.C., González-Cano A. High-sensitive SPR sensing with Indium Nitride as a dielectric overlay of optical fibers. *Sensors and Actuators, B Chem.* 2011. **158**. P. 372–376.
9. Homola J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. **377**. P. 528–539.
10. Gridina N., Dorozinsky G., Khristosenko R., Maslov V., Samoylov A., Ushenin Yu., Shirshov Yu. Surface plasmon resonance biosensor. *Sensors & Transducers Journal*. 2013. **149**, No 2. P. 60–68.
11. Liptuga A.I., Dorozinsky G. V., Gordienko V.I., Maslov V.P., Pidgorny V.V. Diagnostics of motor oil quality by using the device based on surface plasmon resonance phenomenon. *Scholars Journal of Engineering and Technology*, 2015. **3**. P. 372–374.
12. Maslov V.P., Dorozinsky G.V., Khrystosenko R.V., Samoylov A.V., Dorozinska H.V., Konchenko A.V. Surface plasmon resonance – a promising method for estimating the quality of motor oil. *Trans & Motauto World Journal*. 2017. **1**. P. 41–44.
13. Dorozinska H.V., Turu T.A., Markina O.M., Dorozinsky G.V., Maslov V.P. Influence of temperature on the measuring accuracy of devices based on surface plasmon resonance phenomenon. *Modern Instrumentation*. 2018. **7**. P. 1–10.