

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ / CHEMICAL TECHNOLOGY

Оригинальная статья / Original article

УДК 621.892.2

DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-1-139-144>

Результаты апробации метода определения показателей термоокислительной стабильности смазочных масел

© Б.И. Ковальский, В.Г. Шрам, О.Н. Петров, А.Н. Сокольников, Д.В. Агровиченко

Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, г. Красноярск, Российская Федерация

Резюме: Представлены результаты исследования показателей термоокислительной стабильности минерального моторного масла Mobil 10W-40SC/CC при температурах 170, 180 и 190 °С. Методика предусматривала применение следующих средств контроля и испытания: прибора для термостатирования испытуемого масла; фотометра для прямого фотометрирования окисленных масел, электронных весов для определения массы испарившегося при термостатировании масла. По полученным результатам строились графические зависимости оптической плотности D , испаряемости G и коэффициента термоокислительной деструкции $P_{\text{ТОД}}$ от времени и температуры испытания. Апробирована методика расчета показателей термоокислительной деструкции для температуры испытания 190 °С по данным, полученным при температурах 170 и 180 °С. Проведен сопоставительный анализ экспериментальных и расчетных данных, определена относительная погрешность. На основе проведенных исследований установлено, что применение предложенной аналитической модели позволяет снизить трудоемкость исследований по определению показателей термоокислительной стабильности, а также определить основные направления по совершенствованию средств измерения и испытания.

Ключевые слова: оптическая плотность, испаряемость, термоокислительная стабильность, коэффициент термоокислительной деструкции, относительная погрешность, аналитическая модель

Информация о статье: Дата поступления 31 января 2018 г.; дата принятия к печати 4 марта 2019 г.; дата онлайн-размещения 29 марта 2019 г.

Для цитирования: Ковальский Б.И., Шрам В.Г., Петров О.Н., Сокольников А.Н., Агровиченко Д.В. Результаты апробации метода определения показателей термоокислительной стабильности смазочных масел // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9, N 1. С. 139–144. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-1-139-144.

Testing a method for determining the thermal oxidative stability indicators of lubricants

© Boleslav I. Kowalski, Vyacheslav G. Shram, Alexander N. Sokolnikov, Oleg N. Petrov, Darya V. Agrovichenko

Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, Krasnoyarsk, Russian Federation

Abstract: This paper presents the results of a study undertaken to investigate the thermal oxidative stability of the Mobil 10W-40SC/CC mineral engine oil at temperatures of 170, 180 and 190 °C. The research technique involved the use of the following controls and tests: a device for oil thermostating; a photometer for a direct photometry of oxidised oils; electronic scales for determining the mass of the oil evaporated during thermostating. According to the obtained results, graphical dependences of the optical density D , evaporability G and coefficient of thermo-oxidative destruction $P_{\text{ТОД}}$ on the experimental time and temperature were built. A method for calculating the coefficients of thermal-oxidative degradation at the temperature of 190 °C using the data obtained at temperatures of 170 and 180 °C has been validated. A comparative analysis of experimental and calculated data was carried out, with the relative error being calculated. It is established that the application of the proposed analytical model not only reduces the research complexity involved with determination of thermo-oxidative stability coefficients, but also allows directions for improving measurement and testing tools to be specified.

Keywords: optical density, evaporability, thermo-oxidative stability, thermo-oxidative degradation coefficient, relative error, analytical model

Information about the article: Received January 31, 2018; accepted for publication March 4, 2019; available online March 29, 2019.

For citation: Kowalski B.I., Shram V.G., Sokolnikov A.N., Petrov O.N., Agrovichenko D.V. Testing a method for determining the thermal oxidative stability indicators of lubricants. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2019, vol. 9, no. 1, pp. 139–144. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-1-139-144.

ВВЕДЕНИЕ

Термоокислительная стабильность является одним из основных эксплуатационных свойств смазочных масел. Метод оценки моторных свойств и определения термоокислительной стабильности определяется по ГОСТ 23175-78¹. Сущность этого метода заключается в нагревании тонкого слоя масла на металлической поверхности, испарении легколетучих веществ, содержащихся в масле и образующихся при его разложении, с последующим разделением остатка на рабочую фракцию и лак и определении термоокислительной стабильности. При этом термоокислительная стабильность оценивается по конечному результату – образованию лаковых отложений на деталях двигателей. Однако механизм протекания термоокислительных процессов остается неизученным. В работе [1] предложена аналитическая модель, позволяющая при термостатировании смазочного масла по двум зависимостям изменения кислотности, полученным при двух температурах, определить значение кислотности при третьей температуре. В работах [2–4] предложенная аналитическая модель применена для определения коэффициента поглощения светового потока при окислении моторных масел. Целью настоящих исследований являлся альтернативный метод определения термоокислительной стабильности смазочных масел, который позволяет получить не только конечный результат, но и исследовать процессы в динамике.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования выбрано всепогодное универсальное минеральное моторное масло Mobil 10W-40SC/CC. Методика предусматривала применение следующих средств контроля и испытания: прибора для термостатирования испытуемого масла при температурах 170, 180 и 190 °С; фотометра для прямого фотометрирования окисленных масел и электронных ве-

¹ ГОСТ 23175-78. Масла смазочные. Метод оценки моторных свойств и определения термоокислительной стабильности; введен в действие постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 15.06.1978 г. № 1592. / GOST 23175-78. *Masla smazochnyye. Metod otsenki motornykh svoystv i opredeleniya termookislitel'noi stabil'nosti* [State Standard 23175-78. Lubricating oils. Method for determination of motor properties and thermal-oxidative stability].

сов для определения массы испарившегося масла при термостатировании [5].

Методика исследования заключалась в следующем. Проба масла постоянной массы ($100 \pm 0,1$ г) заливалась в стеклянный стакан прибора для термостатирования и перемешивалась стеклянной мешалкой с частотой вращения 300 об./мин. Проба испытывалась в течение определенного времени последовательно при температурах 170, 180 и 190 °С. После каждого установленного времени испытания проба окисленного масла взвешивалась, определялась масса испарившегося масла за время t , отбиралась часть пробы (2 г) для прямого фотометрирования [6–8] при толщине фотометрируемого слоя 2 мм и вычисления оптической плотности D :

$$D = \lg \frac{300}{\Pi} \quad (1)$$

где 300 – показания фотометра при отсутствии масла в кювете, мкА; Π – показания фотометра при заполненной кювете окисленным маслом, мкА.

Испытания масла прекращались по достижению оптической плотностью значений больше 0,6. Температура и частота вращения мешалки во время испытания поддерживались автоматически.

По полученным результатам строились графические зависимости оптической плотности D , испаряемости G и коэффициента термоокислительной деструкции $\Pi_{\text{Тод}}$ от времени и температуры испытания. Термоокислительная стабильность характеризует сопротивляемость смазочного масла старению и является обратным показателем термоокислительной деструкции. Зависимости этих показателей, полученные при температурах испытания 170 и 180 °С, использовались в аналитической модели для вычисления указанных показателей при температуре испытания 190 °С. На основе сравнительной оценки определялась эффективность применения аналитической модели.

Термоокислительная деструкция протекает по двум направлениям – изменению оптических свойств и испаряемости. Коэффициент термоокислительной деструкции определялся суммой

$$\Pi_{\text{Тод}} = D + K_G \quad (2)$$

где K_G – коэффициент испаряемости исследуемого масла, рассчитываемый в свою очередь как

$$K_G = \frac{m}{M} \quad (3)$$

где m – масса испарившегося масла за время испытания t , г; M – масса пробы до испытания, г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена зависимость оптической плотности от времени и температуры испытания исследуемого масла. Для расчета значений оптической плотности при температуре 190 °С использовались данные времени достижения ею значений равных 0,1; 0,2;...0,7 (штриховые линии), полученных при температурах 170 и 180 °С. Для определения времени достижения указанных значений оптической плотности при температуре 190 °С использована аналитическая модель¹.

$$\lg \frac{t_x}{t_1 - t_c} = \frac{T_2}{T_x} \cdot \frac{T_1 - T_x}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{t_1 - t_c}{t_2 - t_c}, \quad (4)$$

где t_x – искомое время достижения принятых значений оптической плотности при температуре испытания 190 °С; t_1 – время достижения принятых значений оптической плотности при температуре испытания 170 °С; t_2 – время достижения принятых значений оптической плотности при температуре испытания 180 °С; t_c – время сопротивления окислению, при котором $D = 0$.

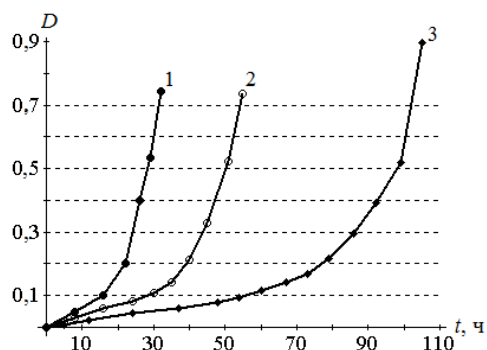


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от времени и температуры испытания минерального моторного масла Mobil 10W-40SC/CC при температуре, °С: 190 – 1; 180 – 2; 170 – 3

Fig. 1. Optical density versus test time of mineral motor oil Mobil 10W-40SC / CC at a temperature, °С: 1 – 190; 2 – 180; 3 – 170

При этом $T_x = 190$ °С; $T_1 = 170$ °С; $T_2 = 180$ °С. Согласно данным (см. рис. 1) время сопротивления окислению $t_c = 0$. Расчетные данные времени достижения оптической плотности принятых значений сведены в таблицу.

На рис. 2 представлена зависимость испаряемости исследуемого масла от времени и тем-

пературы термостатирования [9]. Расчетные данные испаряемости масла при температуре 190 °С определялись временем достижения испаряемостью значений, равных 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18 г (штриховые линии), по данным времени испаряемости принятых значений, полученных при температурах испытания 170 и 180 °С. Расчетные данные для температуры испытания 190 °С сведены в таблицу.

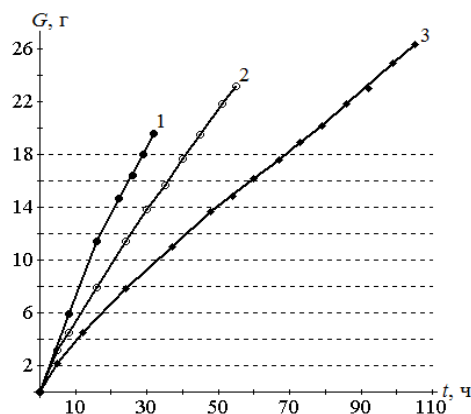


Рис. 2. Зависимость испаряемости от времени и температуры испытания минерального моторного масла Mobil 10W-40SC/CC при температуре, °С: 190 – 1; 180 – 2; 170 – 3

Fig. 2. Evaporation versus test time of mineral motor oil Mobil 10W-40SC / CC at a temperature, °С: 1 – 190; 2 – 180; 3 – 170

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента термоокислительной деструкции от времени и температуры испытания исследуемого масла^{2,3}. Данный показатель учитывает совместное влияние процессов окисления и испарения при термостатировании масла [10].

Расчетные данные коэффициента термоокислительной деструкции при температуре 190 °С оценивались временем достижения этим параметром значений, равных 0,1; 0,2;...0,5 (штриховые линии), определяемого пересечением штриховых линий с зависимостями, полученными при температурах 170 и 180 °С.

Расчетные данные времени достижения принятых значений коэффициента термоокислительной деструкции при температуре 190 °С сведены в таблицу.

² CEC L-48-A00: Oxidation stability of lubricating oils used in automotive transmissions by artificial ageing. Coordinating European Council for the Development of Performance Tests for Fuels, Lubricants and Other Fluids; 2007.

³ STM D. 4742-08e1: Standard test method for oxidation stability of gasoline automotive engine oils by thin-film oxygen uptake (TFOU). West Conshohocken (PA, USA): ASTM International; 2008.

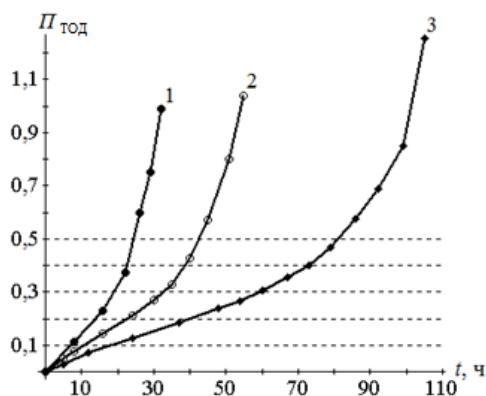


Рис. 3. Зависимость коэффициента термоокислительной деструкции от времени и температуры испытания минерального моторного масла Mobil 10W-40SC/CC при температуре, °C: 190 – 1; 180 – 2; 170 – 3

Fig. 3. Coefficient of thermo-oxidative degradation versus test time of mineral motor oil Mobil 10W-40SC / CC at a temperature, °C: 1 – 190; 2 – 180; 3 – 170

Экспериментальные и расчетные данные показателей термоокислительной деструкции

Experimental and calculated indicators of thermo-oxidative degradation

Значение показателя	Экспериментальное время при 190 °C, ч	Расчетное время при 190 °C, ч	Относительная погрешность, %
Оптическая плотность, <i>D</i>			
0,1	15	15,57	3,8
0,2	22	21,22	3,5
0,3	24	24,15	0,6
0,4	26	25,77	0,88
0,5	28,5	27,8	2,46
0,6	30,5	29,5	3,28
0,7	31,5	30,57	2,95
Испаряемость, G, г			
4	5	5,09	1,8
6	7,5	7,08	5,6
8	11	10,73	2,45
10	14,5	14,01	3,38
12	18	16,93	5,94
14	21,5	19,86	7,63
16	25	23,13	7,48
18	29	25,73	11,27
Коэффициент термоокислительной деструкции, <i>Π</i> _{тод}			
0,1	7	7,26	3,7
0,2	14	14,6	4,26
0,3	19	19,62	3,26
0,4	22	22,12	0,54
0,5	24	24,13	0,54

Приведенные экспериментальные данные значений оптической плотности, испаряемости и коэффициента термоокислительной деструкции, полученные при температуре 190 °C, сравнивались с расчетными данными, относительная погрешность определялась по формуле

$$\Delta t = \frac{t_{\text{э}} - t_{\text{р}}}{t_{\text{э}}} \cdot 100, \quad (5)$$

где $t_{\text{э}}$ и $t_{\text{р}}$ – время достижения принятых значений показателей термоокислительной деструкции

соответственно при экспериментальных и расчетных методах исследования⁴ [11].

Согласно данным, представленным в таблице, относительная погрешность при вычислении оптической плотности при температуре 190 °C изменяется в пределах от 0,88 до 3,8%, испаряемости – от 2,45 до 11,27%, коэффициента тер-

⁴ ASTM D. 6335-09: Standard test method for determination of high temperature deposits by thermo-oxidation engine oil simulation test. West Conshohocken (PA, USA): ASTM International; 2009.

моокислительной деструкции – от 0,54 до 4,26%.

Относительная погрешность зависит от величины ошибок при измерении на фотометре оптической плотности, измерении массы испарившегося масла, точности определения на зависимостях времени достижения установленных значений оптической плотности, испаряемости, коэффициента термоокислительной деструкции, а также колебания температуры испытания в некоторых пределах за счет наличия

градиента температуры.

ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований установлено, что применение предложенной аналитической модели позволяет снизить трудоемкость исследований по определению показателей термоокислительной стабильности, а также определить основные направления по совершенствованию средств измерения и испытания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кондаков Л.А. Рабочие жидкости и уплотнения гидравлических систем. М.: Машиностроение, 1982. 216 с.

2. Ковальский Б.И. Методы и средства повышения эффективности использования смазочных материалов. Новосибирск: Наука, 2005. 341 с.

3. Ковальский Б.И., Сокольников А.Н., Безбородов Ю.Н., Петров О.Н., Шрам В.Г. Контроль термоокислительной стабильности и противоизносных свойств моторных масел // Вестник машиностроения. 2015. N 6. С. 17–23.

4. Ковальский Б.И., Янович В.С., Петров О.Н., Кравцова Е.Г., Малышева Н.Н. Результаты контроля термоокислительной стабильности минеральных трансмиссионных масел // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2014. № 3. С. 33-41.

5. Ковальский Б.И., Сокольников А.Н., Шрам В.Г., Петров О.Н., Агровиченко Д.В. Метод контроля термоокислительной стабильности минерального моторного масла после предварительного термостатирования // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2016. N 3. С. 36–39.

6. Ковальский Б.И., Сокольников А.Н., Петров О.Н., Шрам В. Г. Фотометрический метод контроля температурной стойкости моторных масел и влияния продуктов температурной деструкции на противоизносные свойства // Химия и техно-

логия топлив и масел. 2016. N 3. С. 50–53.

7. Ковальский Б.И., Петров О.Н., Шрам В.Г., Безбородов Ю.Н., Сокольников А.Н. Фотометрический метод контроля процессов окисления синтетических моторных масел // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. N 7-2. С. 169–184.

8. Ковальский Б.И., Берко А.В., Шрам В.Г., Петров О.Н., Галиахметов Р.Н. Фотометрический метод контроля процессов окисления частично синтетических моторных масел // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. N 7-2. С. 243–250.

9. Ковальский Б.И., Безбородов Ю.Н., Фельдман Л.А., Малышева Н.Н. Термоокислительная стабильность трансмиссионных масел: монография. Красноярск: Изд-во СФУ, 2011. 150 с.

10. Ковальский Б.И., Сокольников А.Н., Петров О.Н., Агровиченко Д.В., Шрам В.Г. Влияние процессов окисления на температурную стойкость и противоизносные свойства минерального масла // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2014. N 11-2. С. 185–192.

11. Gracia N, Thomas S, Bazin P, Duponchel L, Thibault-Starzyk F, Lerasle O. Combination of mid-infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils // Catalysis Today. 2010. Vol.155. P. 255–260.

REFERENCES

1. Kondakov L.A. *Rabochie zhidkosti i uplotneniya gidravlicheskih sistem* [Hydraulic fluids and seals]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1982, 216 p.

2. Koval'skii B.I. *Metody i sredstva povysheniya effektivnosti ispol'zovaniya smazochnykh materialov* [Methods and means of increasing the efficiency of using lubricants]. Novosibirsk: Nauka Publ., 2005, 341 p.

3. Koval'skii B.I., Sokol'nikov A.N., Bezborodov Yu.N., Petrov O.N., Shram V.G. Results of control of thermal-oxidative stability and antiwear properties of engine oils. *Vestnik mashinostroeniya*. 2015, no. 6, pp. 17–23. (In Russian)

4. Koval'skii B.I., Yanovich V.S., Petrov O.N., Kravtsova E.G., Malysheva N.N. The results of monitoring thermal stability mineral gear oils. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskieskie nauki*. 2014, no. 3, pp. 33-41. (In Russian)

5. Koval'skii B.I., Sokol'nikov A.N., Shram V.G.,

Petrov O.N., Agrovichenko D.V. Control method of thermooxidizing stability of mineral engine oil after a preliminary termostatirovaniye. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii*. 2016, no. 3, pp. 36–39. (In Russian)

6. Koval'skii B.I., Sokol'nikov A.N., Petrov O.N., Shram V.G. Photometric monitoring of thermal stability of motor oils and effect of thermal degradation products on antiwear properties. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 2016, no. 3, pp. 50–53. (In Russian)

7. Koval'skii B.I., Petrov O.N., Shram V.G., Bezborodov Yu.N., Sokol'nikov A.N. Photometric methods of control of the process of oxidation of synthetic motor oils. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskieskie nauki*. 2015, no. 7-2, pp. 169–184. (In Russian)

8. Koval'skii B.I., Berko A.V., Shram V.G., Petrov O.N., Galiakhmetov R.N. Photometric methods of

process control oxidation partly synthetic motor oils. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. 2015, no. 7–2, pp. 243–250. (In Russian)

9. Koval'skii B.I., Bezborodov Yu.N., Fel'dman L.A., Malysheva N.N. *Termookislitel'naya stabil'nost' transmissionnykh masel* [Thermal-oxidative stability of gear oils]. Krasnoyarsk: Siberian Federal University Publ., 2011, 150 p.

10. Koval'skii B.I., Sokol'nikov A.N., Petrov O.N.,

Agrovichenko D.V., Shram V.G. The influence of oxidation on the temperature resistance and anti-wear properties of mineral oils. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. 2014, no. 11–2, pp. 185–192. (In Russian)

11. Gracia N., Thomas S., Bazin P., Duponchel L., Thibault-Starzyk F., Lerasle O. Combination of mid-infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils. *Catalysis Today*. 2010, vol.155, pp. 255–260.

Критерии авторства

Ковальский Б.И., Шрам В.Г., Петров О.Н., Сокольников А.Н., Агровиченко Д.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Ковальский Б.И., Шрам В.Г., Петров О.Н., Сокольников А.Н., Агровиченко Д.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ковальский Болеслав Иванович ✉, д.т.н., профессор Института нефти и газа Сибирский федеральный университет e-mail: labsm@mail.ru

Шрам Вячеслав Геннадьевич, к.т.н., доцент Института нефти и газа Сибирский федеральный университет e-mail: shram18rus@mail.ru

Петров Олег Николаевич, к.т.н., доцент Института нефти и газа Сибирский федеральный университет e-mail: petrov_oleq@mail.ru

Сокольников Александр Николаевич, к.т.н., доцент Института нефти и газа Сибирский федеральный университет e-mail: asokolnikov@bk.ru

Агровиченко Дарья Валентиновна, аспирант, ассистент Института нефти и газа Сибирский федеральный университет e-mail: dashuta2806@mail.ru

Contribution

Boleslav I. Kowalski, Vyacheslav G. Shram, Alexander N. Sokolnikov, Oleg N. Petrov, Darya V. Agrovichenko carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Boleslav I. Kowalski, Vyacheslav G. Shram, Alexander N. Sokolnikov, Oleg N. Petrov, Darya V. Agrovichenko have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHORS' INDEX

Boleslav I. Kowalski ✉
Dr. Sci.(Engineering), Professor
Institute of Oil and Gas
Siberian Federal University
e-mail: Labsm@mail.ru

Vyacheslav G. Shram
Ph.D. (Engineering), Associated Professor
Institute of Oil and Gas
Siberian Federal University
e-mail: shram18rus@mail.ru

Oleg N. Petrov
Ph.D. (Engineering), Associated Professor
Institute of Oil and Gas
Siberian Federal University
e-mail: petrov_oleq@mail.ru

Alexander N. Sokolnikov
Ph.D. (Engineering), Associated Professor
Institute of Oil and Gas
Siberian Federal University
e-mail: asokolnikov@bk.ru

Darya V. Agrovichenko
Postgraduate Student, Assistant
Institute of Oil and Gas
Siberian Federal University
e-mail: dashuta2806@mail.ru