
**НОВЫЕ ПРИБОРНЫЕ РАЗРАБОТКИ
И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ**

УДК 539.1.08; 621.892.84

© М. Я. Марусина, Ю. И. Неронов

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ПРОТОНОВ
МОТОРНОГО МАСЛА И ВОЗМОЖНОСТИ
ЕГО ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

Предложен ЯМР-метод определения времени спин-спиновой релаксации протонов, который позволяет оценить длительность службы моторных масел и контролировать степень износа двигателя. Апробация метода была проведена на мини-ЯМР-томографе кафедры измерительных технологий и компьютерной томографии СПбГУ ИТМО.

Кл. сл.: время спин-спиновой релаксации протонов, магнитно-резонансная томография, ЯМР сигнал

ВВЕДЕНИЕ

Моторные масла используются для смазывания двигателей внутреннего сгорания. Они предназначены для снижения трения и износа сопряженных деталей и отвода от них тепла. Известно, что сроки замены моторных масел очень малы. Основная причина кратковременности ресурса моторных масел связана с тем, что моторное масло по своему назначению накапливает в себе все отходы, образующиеся при работе двигателя.

Качество моторного масла и его состояние, шероховатость поверхностей сопряженных деталей определяют сроки износа двигателя. Длительность службы моторных масел ограничивают механические, температурные и химически агрессивные воздействия в двигателе. Масло является первой линией защиты от таких воздействий, поэтому и "износ" моторного масла (потеря необходимых функциональных свойств) наступает раньше критического износа металла двигателя.

Для контроля ресурса моторных масел было предложено использовать ЯМР-метод определения времени спин-спиновой релаксации протонов моторного масла.

ОБРАЗЦЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе с целью оценки возможности ЯМР-метода контролировать износ моторного масла и состояние сопряженных деталей были исследованы три образца. За первый образец было взято моторное масло марки ГОСТ М6з/12Г1 до использования, изготовленное Петербургской топливной компанией. Два других образца того же масла были отобраны из работающей установки,

имитирующей воздействие работы двигателя на моторное масло. Экспериментальная установка обеспечивала торцевое трение стали-30 в минеральном моторном масле при нагрузке 500 Н. Длительность воздействия составляла 0.5 часа для второго образца и 3 часа для третьего образца.

МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ

Для определения времени спин-спиновой релаксации авторы использовали мини-ЯМР-томограф [1, 2, 4] кафедры измерительных технологий и компьютерной томографии СПбГУ ИТМО. Для этого было разработано соответствующее программное обеспечение. Исследуемые образцы помещают в магнитное поле $B = 0.127$ Тл. Прибор обеспечивает подачу на образец двух импульсов возбуждения, поворачивающих вектор протонной намагниченности последовательно на 90 и 180 градусов [3]. Возникающие после импульсов сигналы протонного ЯМР-эха усиливаются и запоминаются в виде двух числовых векторов: реальных и мнимых частей радиосигналов (Re и Im). Из этих сигналов после фурье-преобразования формируется спектр; причем на спектре сигнал ЯМР имеет на порядок лучшее отношение сигнал/шум, чем предварительно зарегистрированные эхо-сигналы во временной шкале. Амплитуда ЯМР-сигнала запоминается для последующего анализа. Далее управляющая программа обеспечивает последовательное увеличение интервала времени между подачей пары импульсов возбуждения. При этом вновь регистрируемая амплитуда ЯМР-сигнала оказывается меньше из-за потери фазовой когерентности составляющих вектора намагниченности. Процесс потери фазовой когерентности носит экспоненциальный характер

и определяется временем спин-спиновой релаксации по соотношению $A(t) = \exp(-t/T_{2i})$, где $A(t)$ — уменьшение нормированной амплитуды ЯМР-сигналов при увеличении интервала времени t от первого импульса запуска до ЯМР-эха сигнала; T_{2i} — время спин-спиновой релаксации i -й системы эквивалентных протонов.

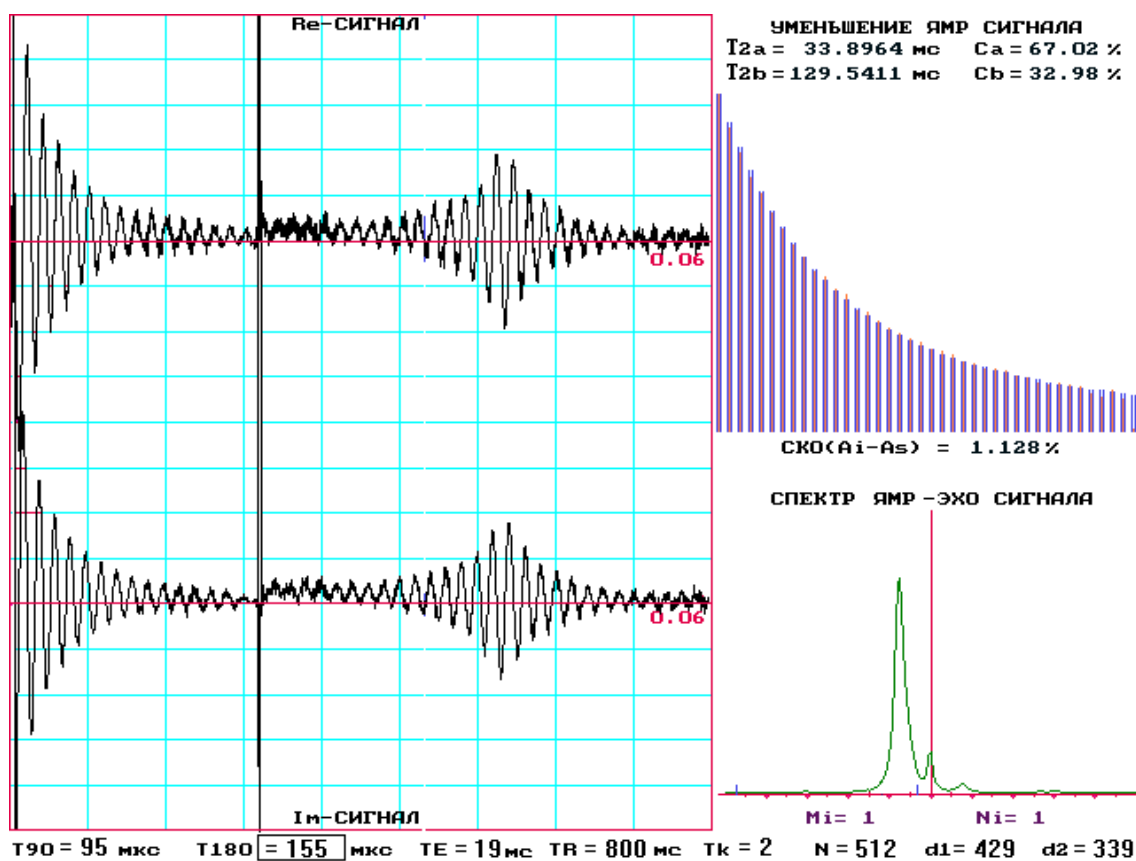
Периодическая подача пары импульсов обеспечивалась через 1 с. Измерительный цикл разового определения T_2 составлял $1 \times 40 = 40$ с. При этом последовательно возбуждаются 39 ЯМР-эхо-сигналов. При 40-м интервале оба возбуждающие импульса на образец не подаются, и регистрируется уровень электромагнитных шумов, что используется в программном блоке арифметики для оценки величины отношения сигнал/шум. Измерительный цикл повторялся 10 раз для усреднения данных для T_2 и оценки погрешности. Далее последовательно рассчитываются два варианта для описания уменьшения амплитуд ЯМР-сигналов. Используются две зависимости:

$$A(t) = \exp(-t/T_{2cp}),$$

$$A(t) = C_a \times \exp(-t/T_{2a}) + (1 - C_a) \times \exp(-t/T_{2b}), \quad (1)$$

где T_{2cp}, T_{2a}, T_{2b} — время спин-спиновой релаксации систем протонов, C_a — весовой множитель, отражающий концентрацию протонов с временем релаксации T_{2a} .

Использованный способ регистрации времен релаксации протонов обеспечивал среднюю квадратичную ошибку СКО для T_2 примерно 1 %. Если в образце присутствуют лишь эквивалентные протоны, то использование двух экспонент оказывается излишним. Однако многие сложные по структуре системы часто содержат близкие по химическому окружению протоны и характеризуются набором мало отличающихся постоянных T_{2i} . В таких достаточно типичных случаях использование двух экспонент обычно обеспечивает описание уменьшения амплитуд ЯМР-эхо-сигналов с погрешностью 1 % (см. рис.).



Вид экрана монитора при последовательной регистрации амплитуд ЯМР-сигналов

В левой части рис. представлены Re- и Im-составляющие протонных ЯМР-эхо-сигналов, регистрируемых от исследуемого образца моторного масла. Из этих сигналов после фурье-преобразования формируется спектр ЯМР-эхо-сигналов, который высвечивается в правой нижней части экрана монитора. В нижней строке экрана отображаются изменяемые при необходимости оператором параметры, определяющие ритмику работы прибора: $T_{90} = 95$ мкс — длительность 90-градусного возбуждающего импульса; $T_{180} = 155$ мкс — длительность 180-градусного импульса; $TE = 19$ мс — минимальная длительность интервала между импульсами возбуждения; $TR = 800$ мс — время между повторными запусками возбуждающих импульсов; Tk — коэффициент (сомножитель) увеличения интервала между импульсами при регистрации T_2 ; $N = 512$ — число точек, используемых для преобразования Фурье; $d1$ и $d2$ — параметры для корректировки нулевого уровня сигналов Re и Im.

В частности, для примера отметим: у подсолнечного масла при 22°C уменьшение амплитуд

сигналов с погрешностью 1 % описывается следующими постоянными:

$$T_{2a} = 41.12(\pm 0.48) \text{ мс}; \quad T_{2b} = 259.8(\pm 6.7) \text{ мс}; \\ C_a = 85.3 \text{ \%}.$$

В данном случае использованный метод указывает, что 85.3 % протонов растительного масла имеет время релаксации 41 мс и 14.7 % протонов имеет релаксацию 260 мс.

РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ МОТОРНОГО МАСЛА

Моторное масло является сложной молекулярной системой, в которой использованный метод регистрирует две основных протонных подсистемы, имеющих свое характерное время спин-спиновой релаксации T_{2i} . Как и для случая подсолнечного масла, уменьшение амплитуд ЯМР-эхо-сигналов для неиспользованного моторного масла с погрешностью в 1 % описывается двумя

Результаты определения времени спин-спиновой релаксации T_2 для трех образцов моторного масла (в скобках указаны погрешности определения времени спин-спиновой релаксации T_2 протонов)

Образец	t °C	T_{2cp} , мс	T_{2a} , мс	T_{2b} , мс	C_a , %	СКО, %
1	20	32.6(0.5)	19.0(0.9)	66.8(1.7)	59.8	1.07
2o	21	30.56(0.4)	18.45(0.6)	57.9(0.8)	59.2	0.89
2t	21	19.65(0.3)	—	—	—	0.87
3o	21	30.4(0.25)	18.24(0.35)	57.54(0.7)	58.86	0.92
3t	22	10.93(0.11)	—	—	—	0.87
1	22	33.17(0.44)	19.46(0.8)	68.27(0.85)	60.06	1.08

экспонентами. Эти данные представлены в таблице для двух температур 20 и 22 °С.

Известно, что времена релаксации протонов весьма чувствительны к наличию в растворах ферромагнитных частиц, поскольку вблизи ферромагнитной частицы магнитное поле существенно изменяется, что соответственно увеличивает скорость переориентации протонных спинов молекул растворителя.

Первоначально исследование было выполнено непосредственно после использования масла при торцевом трении. Однако последовательные измерения регистрировали процесс высаживания ферромагнитных частиц на дно образца, что сопровождалось соответствующим увеличением времени релаксации протонов. При встряхивании образцов, ферромагнитные частицы вновь распределялись равномерно по объему и вновь регистрировались короткие времена релаксации. Можно полагать, что по скорости высаживания ферромагнитных частиц на дно можно оценивать среднестатистический размер частиц, выпадающих в осадок.

Результаты исследований представлены в таблице, где использованы следующие обозначения: 1 — образец, заполненный маслом до использования; 2о — образец, заполненный маслом после 0.5 часов торцевого трения и после 10 дней выдержки с образованием осадка частиц износа; 2т — тот же образец после встряхивания до полного растворения осадка; 3о — образец, заполненный маслом, после 3.0 часов торцевого трения и после 10 дней выдержки с образованием осадка частиц износа; 3т — тот же образец после встряхивания до полного растворения осадка. В седьмом столбце представлены средние квадратичные отклонения СКО, характеризующие соответствие соотношений (1) уменьшению амплитуд ЯМР-сигналов.

ВЫВОДЫ

Как показывают проведенные исследования, появление в моторном масле частиц износа двигателя сопровождается существенным уменьшением времени релаксации протонов. Молекулы масла вследствие броуновской подвижности вступают в контакт с поверхностью ферромагнитных зерен. Релаксация протонов с 33 мс для чистого масла уменьшается до 11 мс после торцевого трения ста-

ли в течение трех часов. Причем даже при длительном осаждении частиц износа в моторном масле спин-спиновая релаксация T_{2cp} остается меньше, чем в неиспользованном масле. Это может указывать на то, что мельчайшие частицы износа нанометровых размеров не выпадают в осадок.

Из представленных данных следует, что описанный метод может использоваться как для оценки длительности службы моторных масел, так и для оценки степени износа сопряженных деталей двигателя. Очевидно, что метод также является весьма результативным и для оценки эффективности работы различных масляных фильтров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 05-08-01304-а; 08-08-00922-а; 08-02-13562-офи_ц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марусина М.Я., Казначеева А.О. Современные виды томографии. Учебное пособие. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2006. 152 с.
2. Неронов Ю.И., Иванов В.К. Разработка мини-ЯМР-томографа для учебных и научно-исследовательских целей // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 2. С. 105–112.
3. Неронов Ю.И. Модуль управления ЯМР томографом // Известия вузов. Приборостроение. 2008. Т. 51, № 10. С. 47–51.
4. Марусина М.Я. Методы повышения качества томографических изображений на основе инвариантного анализа и синтеза // Изв. вузов. Приборостроение. 2005. Т. 48, № 5. С. 29–33.

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

Контакты: Марусина Мария Яковлевна,
marusina_m@mail.ru

Материал поступил в редакцию 26.02.2010.

METHOD FOR THE DEFINITION OF MOTOR OIL PROTON TIME RELAXATION AND POSSIBILITIES OF ITS PRACTICAL USE

M. Ya. Marusina, Yu. I. Neronov

Saint-Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics

The NMR method for time definition of spin-spin protons relaxation was offered, which allows to estimate duration of motor oil service and to control the degree of engine wear. Checking of method was carried out on mini NMR tomograph of the department of measurement technologies and computer tomography of the Saint-Petersburg State University ITMO.

Keywords: time of spin-spin relaxation of protons, magnetic-resonant tomography, NMR signal