

# SPEKTROSKOPIA FOTOAKUSTYCZNA W BADANIACH MATERIAŁÓW

JERZY MOTYLEWSKI

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Warszawa

Jerzy.Motylewski @ ippt.gov.pl

## Wstęp

W ostatnich latach coraz większe zastosowanie w badaniach własności materiałów zyskują metody spektroskopowe dotyczące oddziaływania materii z polami elektrycznymi, elektromagnetycznymi i akustycznymi. Istota tych badań polega na pomiarze energii absorbowanej przez ośrodek przy różnych częstotliwościach. Dotychczas najczęściej stosowanymi metodami spektroskopowymi są optyczne metody transmisyjne, absorpcyjne i refleksyjne, które narzucają jednak pewne ograniczenia postaci, kształtu i stanu powierzchni próbki.

Poniższa praca dotyczy nowej metody spektroskopowej, spektroskopii fotoakustycznej (PAS). Metoda spektroskopii fotoakustycznej pozwala na uzyskiwanie widm absorpcji podobnych do optycznych dla substancji o dowolnych stanach skupienia oraz postaciach jak proszki, żele, koloidy. Szczególną zaletą metody PAS jest możliwość rejestracji widm absorpcji substancji o bardzo dużym współczynniku pochłaniania światła, co dotychczas niemożliwe było metodami spektroskopii optycznej.

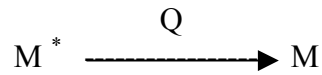
Zjawisko będące podstawą spektroskopii fotoakustycznej zostało zaobserwowane w roku 1880 przez Grahama Bella, który naświetlając impulsami świetlnymi ciało stałe, stwierdził występowanie sygnałów akustycznych odpowiadających cykлом impulsów świetlnych. Zostało to efektywnie wykorzystane w ostatnich latach do badania procesów absorpcyjnych w ośrodkach stałych, ciekłych i gazowych [1-11].

## 1. Podstawy fizyczne metody PAS.

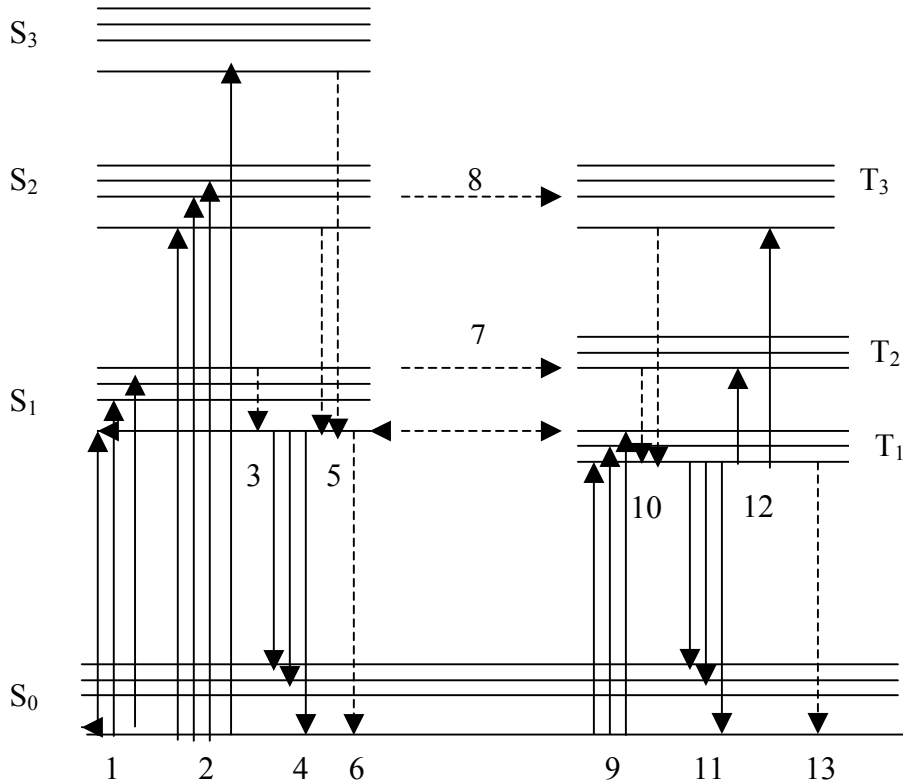
W metodzie spektroskopii fotoakustycznej (PAS) wzbudzenia cząstek dokonuje się silnym strumieniem światła uzyskiwanym z lampy ksenonowej lub lasera. W ogólnym przypadku cząsteczka ma wiele możliwości prowadzących do zaniku stanu wzbudzonego, co przedstawiono na rys.1 [3].

Podstawowe znaczenie dla spektroskopii fotoakustycznej posiadają procesy bezemisyjne oznaczone na rys.1 linią przerywaną.

Zanik wzbudzenia zachodzi zgodnie ze schematem:



gdzie  $M^*$ ,  $M$  oznaczają stan wzbudzony i podstawowy cząsteczki a  $Q$  jest substancją tłumiącą stan wzbudzony. Twór dwucząsteczkowy, w którym zachodzi tłumienie, może mieć charakter ekscimeru  $/M M^*/$  eksciplexu  $/M Q^*/$  lub kompleksu zderzeniowego  $/M^* \dots Q/$ .

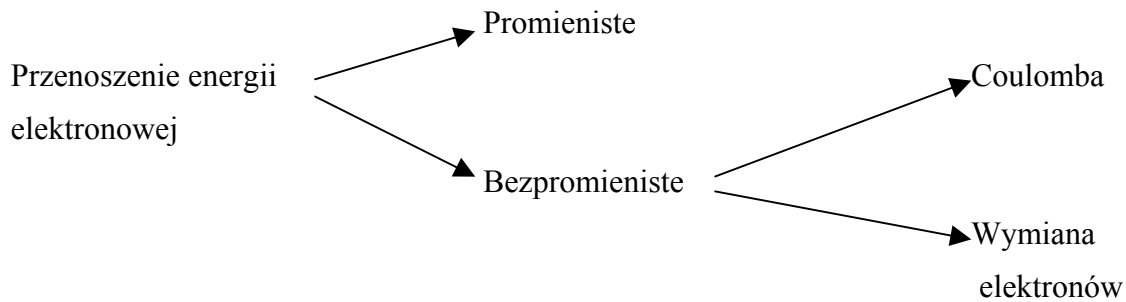


Rys.1 Główne procesy zaniku stanów wzbudzonych cząstek wieloatomowych oraz ich czas w sekundach.

/1,2 - absorpcja  $10^{-15}$ ; 3 - relaksacja oscylacyjna  $10^{-12}$ ; 4 - fluorescencja  $10^{-9} \dots 10^{-6}$ ;  
 5,6 - konwersja wewnętrzna i relaksacja oscylacyjna  $10^{-12}$ ; 7,8 - przejście międzysystemowe  $10^{-7}$ ; 9 - absorpcja  $10^{-15}$ ; 10 - konwersja wewnętrzna i relaksacja oscylacyjna  $10^{-12}$ ;  
 11 - fosforescencja  $10^{-3} \dots 10^2$ ; 12 - absorpcja  $10^{-15}$ ; 13 - przejście międzysystemowe i relaksacja oscylacyjna  $10^{-4} \dots 10^2$ /

Zanik stanu wzbudzonego może być w tych przypadkach promienisty lub bezpromienisty. Proces zaniku stanu wzbudzonego może być realizowany na drodze przekazywania energii elektronowej.

Mechanizm przenoszenia energii elektronowej przedstawiony jest poniżej:



Wzbudzona cząsteczka donora przechodzi w stan podstawowy przekazując jednocześnie energię wzbudzenia elektronowego cząsteczce akceptora, a ta z kolei przechodzi w stan wzbudzony. Bezpromieniste przekazywanie energii przy oddziaływaniach Coulomba jest przykładem przenoszenia energii na duże odległości  $> 500\text{nm}$ . Oddziaływanie elektronowe zachodzi na bliższych odległościach rzędu  $100..150\text{nm}$ .

Międzycząsteczkowe przekazywanie energii oscylacyjnej wzbudzenia, zwanej konwersją zewnętrzną, polega na relaksacyjnym przekazywaniu energii sąsiednim cząsteczkom. Energia ta przekazywana kolejnym cząsteczkom jest zamieniana na energię rotacji i translacji.

Badania fizykochemicznych własności materiałów metodą spektroskopii fotoakustycznej dotyczyły w IPPT-PAN cieczy roboczych, a w szczególności olejów technicznych i objęły w ostatnich latach prace prowadzone w ramach trzech projektów badawczych KBN.

Energia świetlna dostarczona do badanej próbki cieczy roboczej powoduje wydzielanie ciepła, powstałego w wyniku procesów bezpromienistych, wywołując lokalną zmianę pola temperatury  $/T/$ , generując jednocześnie lokalne zmiany pól gęstości  $/\rho/$ , ciśnienia  $/p/$  i prędkości  $/v/$  cząsteczek cieczy. Stan cieczy przed dostarczeniem ciepła do określonego obszaru można traktować jako stan równowagowy, charakteryzujący się jednorodnymi polami wspomnianych wyżej wielkości .

Lokalne nagrzanie można traktować jako zaburzenie stanu równowagi. Parametrami charakteryzującymi to zaburzenie są fluktuacje pól gęstości ciśnienia, prędkości cząstek i temperatury, propagującymi się z obszaru, w którym naruszono równowagę. Zaburzenia te mogą się rozchodzić w postaci fal udarowych, fal akustycznych oraz fal cieplnych.

Gdy spełnione są warunki :

$$\frac{|\delta \rho|}{\rho_0} \ll 1; \text{ oraz } \frac{|\delta p|}{p_0} \ll 1$$

można zrealizować równania zachowania masy, pędu i energii.

W ten sposób uzyskuje się układ liniowych równań różniczkowych opisujący proces propagacji wspomnianych zaburzeń w formie fal akustycznych. Równania te przy założeniu, że  $v_0 = 0$  tj., że ciecz w stanie równowagi nie wykazuje przepływu, mają postać:

- równanie zachowania masy:

$$\frac{\partial(\delta \rho)}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div}(\delta \vec{v}) = 0$$

- równanie zachowania pędu:

$$\rho_0 \frac{\partial(\delta \vec{v})}{\partial t} + \operatorname{grad}(\delta p) - \eta \Delta(\delta \vec{v}) - \left(\xi + \frac{\eta}{3}\right) \operatorname{grad} \operatorname{div}(\delta \vec{v}) = 0$$

- prawo zachowania energii:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_0 \delta E + E_0 \delta \rho) + \operatorname{div}[\rho_0 w_0 \delta \vec{v} - \chi \operatorname{grad}(\delta T)] = 0$$

gdzie:

$\eta$  - lepkość dynamiczna (tarcie wewnętrzne),

$\xi$  - lepkość objętościowa,

$\chi$  - współczynnik przewodnictwa cieplnego,

$\delta E$  - zaburzenie wewnętrznej energii względem wartości równowagowej,

$E_0$  - wartość równowagowa wewnętrznej energii właściwej,

$w_0$  - wartość równowagowa entalpii właściwej.

Zaburzenia ośrodka mogą być przedstawione za pomocą całki Fouriera jako superpozycja zaburzeń harmonicznym względem czasu. W tym sensie można założyć, że zaburzenie generuje wiązkę akustycznych harmonicznym fal płaskich. Przez określenie fal akustycznych rozumie się fale związane z rozchodzeniem się zaburzeń gęstości i ciśnienia, spełniających warunek małej amplitudy. W przypadku, kiedy można zaniedbać zjawiska lepkości i przewodnictwa cieplnego oraz przy założeniu, że zjawisko propagacji zaburzeń jest procesem adiabatycznym równanie falowe dla zaburzenia  $\delta E$  wielkości fizycznej  $F$  jest następujące:

$$\frac{\partial^2(\delta F)}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2(\delta F) = c^2 \left[ \frac{\partial^2(\delta F)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(\delta F)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(\delta F)}{\partial z^2} \right]$$

gdzie:

$c$  - prędkość rozchodzenia się zaburzenia,

$F$  - jedna z wielkości fizycznych:  $\rho$ ,  $p$ ,  $v$

Jeżeli zaburzenie rozchodzi się tylko wzdłuż osi  $x$  tzn. dla fali płaskiej, równanie falowe ma postać:

$$\frac{\partial^2(\delta F)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2(\delta F)}{\partial x^2}$$

Rozwiązaniem tego równania jest:

$$\delta F = F_1(x - ct) + F_2(x + ct)$$

i składa się ono z fali bieżącej i odbitej.

Dla zaburzenia harmonicznego (sinusoidalnie zmiennego) i dla fali bieżącej (rozchodzącej się tylko w dodatnim kierunku osi x) otrzymamy:

$$\delta F = F_0 \sin\left(\omega t - \frac{\omega}{c} x\right) = F_0 \sin(\omega t - \beta x)$$

gdzie:

$$\omega = 2\pi f; \quad \beta = 2\pi/\lambda = \omega/c$$

$\lambda$  - długość fali,

$F_0$  - amplituda wychylenia,

$f$  - częstotliwość drgań.

Oba zjawiska falowe (akustyczne i cieplne) mogą być zarejestrowane poprzez zastosowanie przetwornika pojemnościowego, który reaguje zarówno na szybkie przebiegi zmian ciśnienia jak i wolniejsze zmiany objętości cieczy spowodowane przyrostem temperatury.

Przy rozpatrywaniu zjawiska fotoakustycznego należy wziąć pod uwagę relacje między trzema zasadniczymi czynnikami: głębokością wnikania światła do badanego materiału, głębokością przenikania ciepła oraz grubością próbki. Ponadto wpływ posiadają również: moc i częstotliwość modulacji światła, własności gazu otaczającego próbkę w komorze pomiarowej, stan powierzchni próbki, własności materiału mocującego próbkę w komorze.

Generalnie biorąc, sygnał fotoakustyczny  $S_\lambda$  generowany przez badaną próbkę jest zależny od energii strumienia świetlnego, właściwości fizykochemicznych materiału lub substancji mierzonej oraz parametrów stałych, uwzględnionych we współczynniku  $k$ , związanych z zależnościami geometrycznymi komory pomiarowej, rozmiarami próbek oraz właściwościami przyjętej metody modulacji światła :

$$S_\lambda \cong k E_\lambda v^a \alpha_\lambda \frac{\beta}{c_p}$$

gdzie:

$E_\lambda$ . - energia strumienia świetlnego,

$v$  - prędkość propagacji fali akustycznej w próbce,

$\alpha_\lambda$ . - współczynnik absorpcji optycznej,

$\beta$  - współczynnik rozszerzalności cieplnej,

$c_p$  - ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu,

$k, a$  - współczynniki stałe ,

$\lambda$  - długość światła.

Biorąc pod uwagę indywidualne właściwości badanej próbki, zależność ta wskazuje na możliwości metody fotoakustycznej związane z identyfikacją danego materiału lub substancji.

## 2. Metodyka i instrumentalizacja badań.

Jak omówiono powyżej, metoda PAS polega na analizie fali akustycznej generowanej przez próbkę badanego materiału naświetlaną impulsowym światłem monochromatycznym umieszczoną w zamkniętej komorze pomiarowej. Natężenie sygnału akustycznego jest proporcjonalne do ilości światła zaabsorbowanego przez próbkę. Dla pokrycia całego zakresu widma oraz uzyskania korzystnego stosunku sygnału do szumu, stosuje się różnego rodzaju źródła światła o dużej mocy promieniowania.

Dla zakresu ultrafioletowego są to lampy łukowe, dla zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni lampy żarowe, dla średniej i dalekiej podczerwieni promienniki podczerwieni oraz dla różnych zakresów promieniowania świetlnego lasery. Z uwagi na to, iż wyżej wymienione źródła, poza laserowymi, generują strumień świetlny o szerokim widmie, stosowane muszą być one łącznie z odpowiednimi monochromatorami. Stosunek sygnału do szumu w spektroskopii fotoakustycznej wzrasta liniowo z natężeniem światła, korzystne jest więc stosowanie silnych źródeł oraz monochromatorów o wysokiej przepuszczalności.

Ponieważ konwencjonalne źródła dostarczają światła o stałym natężeniu istnieje konieczność przerywania strumienia świetlnego - chopperowania. Modulator światła (chopper) o charakterze elektromechanicznym lub elektronicznym umieszczony jest za lub przed monochromatorem. Obecnie stosowanym źródłem światła jest laser, nie wymaga on monochromatora, a jeśli pracuje impulsowo nie wymaga również modulatora. W zakresie światła widzialnego stosowane są lasery barwnikowe dające wysokochromatyczne światło przestrajalne w szerokim zakresie długości fal.

Zasadniczą częścią spektrometru fotoakustycznego jest komora pomiarowa, wraz z próbką badanego materiału oraz akustycznym przetwornikiem odbiorczym. Stosowane są zarówno rezonansowe jak i nierezonansowe komory pomiarowe. W komorach rezonansowych badane są próbki przy ustalonej częstotliwości modulacji strumienia światła równej częstotliwości własnej komory. Pozwala to na zwiększenie stosunku poziomu mierzonego sygnału fotoakustycznego do poziomu sygnałów zakłócających. Tego typu komory nie umożliwiają pomiarów widma absorpcji światła badanego materiału w pełnym zakresie częstotliwości modulacji strumienia świetlnego. Komory nierezonansowe mają bardziej uniwersalne zastosowanie, jednakże kosztem obniżenia wielkości sygnału użytecznego.

Głównymi kryteriami dotyczącymi właściwości komory są:

- izolacja akustyczna od zewnętrznych źródeł zakłócających;
- minimalizacja wewnętrznych odbić światła w komorze;
- usytuowanie mikrofonu pod kątem optymalnego odbioru sygnału fotoakustycznego;
- właściwa konstrukcja uchwytu próbek w zależności od ich rodzaju i sposobu eksperymentu.

Z uwagi na niski poziom wartości sygnału użytecznego duże znaczenie ma izolacja komory od hałasów i wibracji. Jest to szczególnie ważne przy stosowaniu elektromechanicznego układu chopperowania ze zmianą częstotliwości modulacji. Często umieszcza się komory pomiarowe w wytłumionym akustycznie i izolowanym wibracyjnie pomieszczeniu.

Generowana w wyniku przemiany energii świetlnej na energię akustyczną fala w ośrodku wypełniającym komorę pomiarową rejestrowana jest przez specjalny mikrofon pomiarowy. Stosowane są następujące rodzaje mikrofonów:

- pojemnościowe z membraną metalową;
- pojemnościowe elektretowe;
- piezoelektryczne.

Najczęściej używane są mikrofony pojemnościowe z membraną metalową, które w porównaniu z mikrofonami innego typu posiadają następujące zalety:

- dużą dynamiką pomiarów sygnału akustycznego;
- dużą skuteczność w szerokim zakresie częstotliwości pomiarowych;
- liniowy przebieg skuteczności w szerokim zakresie częstotliwości;
- dużą stabilność czasową i termiczną parametrów pracy;
- odporność na wpływy wibracji;
- małe wymiary geometryczne.

W metodzie spektroskopii fotoakustycznej PAS stosuje się dwa zasadnicze typy aparatury pomiarowej [3]:

- spektrometry z pojedynczą wiązką świetlną (jednowiązkowe),
- spektrometry z podwójną wiązką świetlną (dwuwiązkowe).

W przypadku spektrometru z pojedynczą wiązką świetlną, korekty widma dokonuje się na drodze porównania widma mierzonego z widmem źródła światła, zarejestrowanym w pamięci cyfrowej układu analizującego.

Spektrometr fotoakustyczny z podwójną wiązką świetlną, posiada dodatkową komorę pomiarową zawierającą sproszkowany węgiel, która umożliwia uzyskanie widma zastosowanego źródła światła. Elektroniczny układ porównujący widma mierzonego materiału oraz źródła światła, pozwala na bezpośrednie otrzymanie skorygowanego widma absorpcji światła badanego ciała stałego.

Opracowany w IPPT spektrometr fotoakustyczny jest spektrometrem jednowiązkowym z zastosowaniem lasera lub lampy ksenonowej jako źródła światła wzbudzającego.

Spektrometr ten składa się z trzech zasadniczych części:

- świetlnego układu wzbudzającego,
- komory pomiarowej,
- elektronicznego układu pomiarowo-analizującego.

Układ wzbudzenia zawiera źródło światła, monochromator, układ impulsowania oraz optyczny układ ogniskowania. Komora pomiarowa, w której znajduje się próbka badanego materiału jako integralną część posiada akustyczny przetwornik odbiorczy, stanowiący człon wejściowy układu elektronicznego. Elektroniczny układ pomiarowo-analizujący zawiera wzmacniacz mikrofonowy, wzmacniacz pomiarowy, blok filtrów analizujących oraz komputer.

W opracowanej aparaturze istnieje możliwość stosowania wymiennych komór pomiarowych w zależności od rodzaju badanej substancji. Komory pomiarowe wykonane są z aluminium i posiadają okienka ze szkła kwarcowego. W wersji komory do pomiarów cieczy stosuje się dwa okienka na przeciwległych ściankach celem pełnego przejścia strumienia świetlnego bez odbić.

### 3. Wyniki badań

Przedstawione zostaną przykładowe wyniki badań cieczy roboczych prowadzone w ramach realizacji programów badawczych (grantów) Komitetu Badań Naukowych w zespole kierowanym przez autora. Prace te ściśle łączyły się z zagadnieniami diagnostyki maszyn.

Występujące podczas eksploatacji maszyn procesy tarcia i zużycia, związane są z jakością smarowania i znajdują pełne odwzorowanie w rodzaju oraz intensywności emisji produktów zużycia z powierzchni trących tych mechanizmów do cieczy roboczej. Ciecz ta niezależnie od swoich funkcji związanych ze smarowaniem, odprowadzaniem ciepła i produktów zużycia lub innych zanieczyszczeń z węzłów tarcia stanowi więc nośnik informacji diagnostycznych o stanie technicznym eksploatowanej maszyny.

Zanieczyszczenia w cieczach roboczych pojawiają się zarówno w postaci cząstek materiału konstrukcyjnego (np. metalu, elastomeru) oddzielających się od elementów mechanizmów w wyniku postępującego procesu tarcia i zużycia, jak również innych składników wywołanych degradacją cieczy roboczych np. olejów smarowych lub hydraulicznych (sadza, żywice, nagary itp.).

Lotnicze systemy tribologiczne są specyficznym przykładem systemów, dla których problem oceny zmienności składu chemicznego w trakcie użytkowania oraz zawartości zanieczyszczeń w stosowanych cieczach roboczych posiada szczególną wagę np. w lotniczych instalacjach hydraulicznych, bądź zespołach przenoszenia napędu (śmigłowce). W instalacjach tych ciecz robocza odgrywa rolę nośnika energii i jednocześnie czynnika smarującego elementy o bardzo dużych dokładnościach pasowania, przemieszczające się względem siebie z dużymi prędkościami względnymi, znajdujące się niejednokrotnie pod działaniem znacznych nacisków jednostkowych. Niezmiernie ważne są więc sprawy niezawodności i żywotności urządzeń lotniczych i związana z tym diagnostyka eksploatacyjna tych obiektów w oparciu o właściwości tych cieczy.

Badania fotoakustyczne cieczy roboczych przeprowadzono stosując specjalistyczną komorę pomiarową własnej konstrukcji z mikrofonem pojemnościowym i pobudzając próbkę strumieniem świetlnym z lampy ksenonowej lub z półprzewodnikowego źródła światła. Przyjęto metodę ciągłej modulacji strumienia świetlnego z częstotliwością w zakresie od 5 Hz do 40 Hz.

Badania związane z eksploatacyjną destrukcją chemiczną cieczy roboczych przeprowadzono zarówno na stanowiskach rzeczywistych, jak również z zastosowaniem metody laboratoryjnego utleniania zgodnie z przyjętymi procedurami normowymi PN.

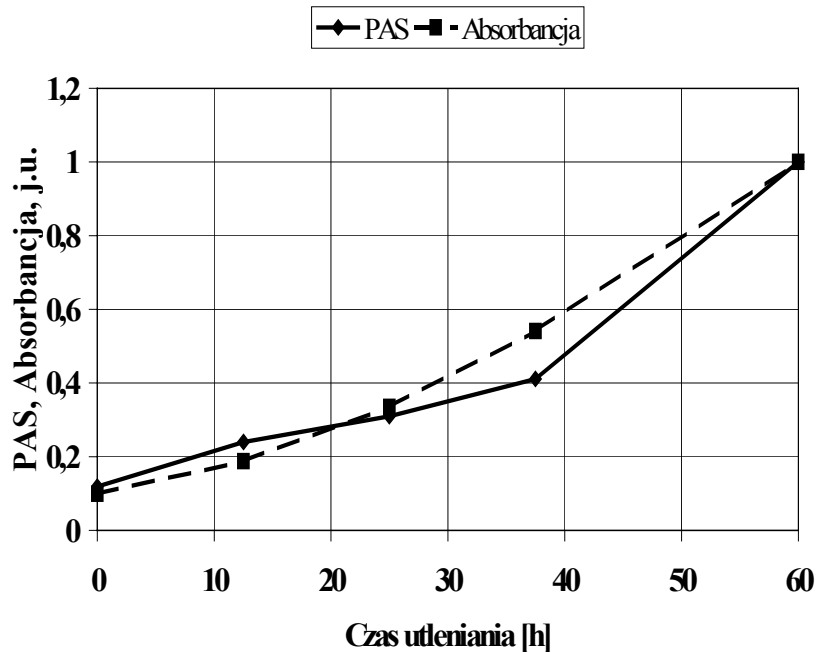
W przypadku cieczy roboczych, typu olejów i paliw ropopochodnych i niektórych syntetycznych, dotychczasowe badania autorów [5-11], potwierdziły korelacje pomiędzy widmami spektroskopii absorpcyjnej i standardowymi parametrami oceny właściwości cieczy roboczych, a widmami spektroskopii fotoakustycznej w całym obszarze analizowanego zakresu długości światła (IR, VIS i UV).

Dotyczyło to głównie pasm charakterystycznych grup - hydroksylowej, karbonylowej, karboksylowej, eterowej, aromatycznej, oraz związków typu smół, żywic itp., które w procesach destrukcji cieczy roboczej, głównie utleniania, są najczęstszymi produktami przemian chemicznych.

Różnorodne oleje mineralne, utleniane zarówno metodami laboratoryjnymi, jak również podczas pracy w silnikach, charakteryzowały się porównawczo dużymi,

równoczesnymi wzrostami absorpcji światła (ok. 1750, 1600 i 1160  $\text{cm}^{-1}$ ), kwasowości i odpowiednimi przyrostami sygnałów fotoakustycznych, współczynnik korelacji liniowej ( $r \geq 0,90$ ).

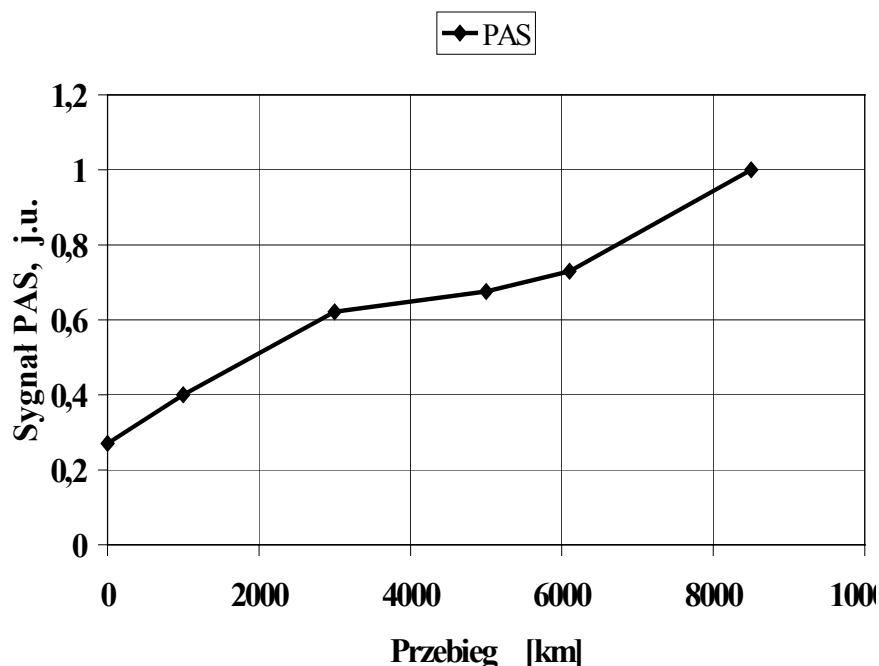
Dla przykładu na rys. 2 podano, znormalizowane względem wartości maksymalnych, przebiegi sygnału fotoakustycznego przy długości światła wzbudzającego 650 nm oraz absorpcji przy 5,714  $\mu\text{m}$  dla oleju Dragon SG/CD w funkcji czasu utleniania w warunkach laboratoryjnych w przekładni.



Rys. 2 Sygnał fotoakustyczny oraz absorpcja dla oleju Dragon SG/CD w funkcji czasu utleniania w przekładni - sygnał fotoakustyczny przy 650 nm, absorpcja przy 5,714  $\mu\text{m}$

Badania metodą fotoakustyczną eksploatacyjnej degradacji oleju silnikowego w warunkach rzeczywistych w silniku samochodu Polonez-Caro w funkcji przebiegu tego samochodu, których wyniki podano przykładowo na rys. 3 potwierdzają przydatność tej metody, wykazując silny wzrost mierzonego sygnału spowodowany występowaniem produktów polikondensacji w postaci substancji smolisto-żywicznych, a w końcowej fazie przebiegu nawet nagarów i sadzy.

Zastosowanie metody fotoakustycznej w diagnostyce maszyn i urządzeń dotyczy również analizy granulometrycznej występujących w cieczach roboczych zanieczyszczeń mechanicznych o charakterze wewnętrznym, będących wynikiem procesów tarcia-zużycia współpracujących powierzchni i destrukcji cieczy roboczych oraz zanieczyszczeń zewnętrznych pochodzących spoza analizowanego systemu.



Rys. 3 Zależność sygnału fotoakustycznego (PAS) przy długości światła 650 nm od przebiegu samochodu Polonez-Caro dla oleju silnikowego DL SG/CD

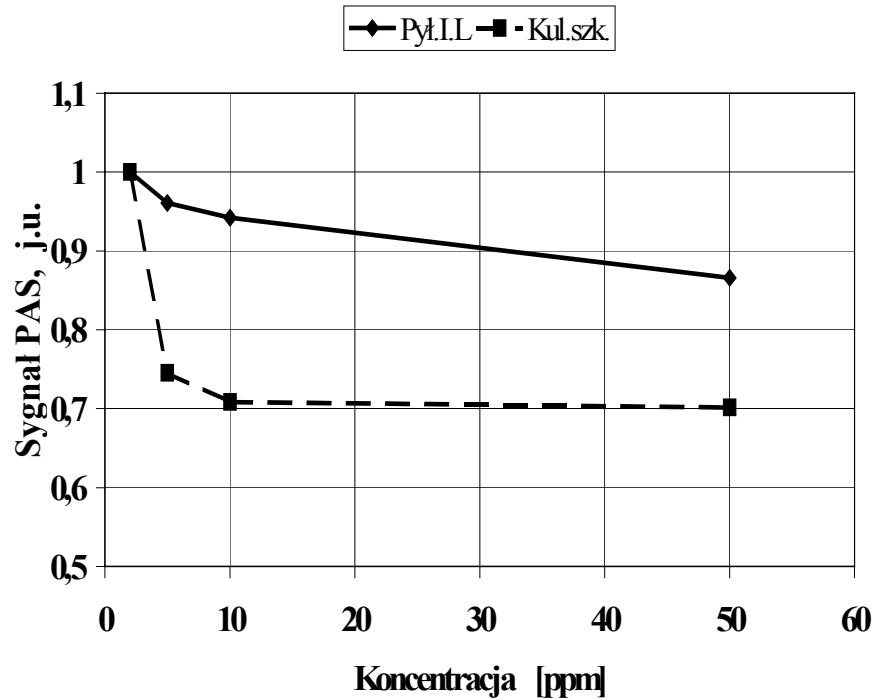
Zanieczyszczenia wewnętrzne są głównie wynikiem tych procesów w maszynach, które obejmują:

- warunki typowego i nietypowego tarcia-zużycia mechanicznego o charakterze zmęczeniowym, cieplnym oraz wywołanym technologiczno-montażową destrukcją materiałów,
- erozję kawitacyjną fal uderzeniowych, w cieczach roboczych, atakujących powierzchnie elementów układów,
- ścieranie-abrazję powierzchni przez cząstki stałe, różnego pochodzenia, o dużej energii kinetycznej przenoszone strumieniem cieczy roboczej,
- degradację cieczy roboczych skutkującą korozją tworzyw konstrukcyjnych oraz wydzielaniem cząstek smolistych i węglowych, sadzy, nagarów, popiołów itp.

Zanieczyszczenia mechaniczne spoza układu obejmują zasadniczo niemetaliczne cząstki pyłów, kurzu oraz pozostałości materiałów ściernych i past polerskich.

W badaniach dotyczących określenia wpływu koncentracji i rodzaju materiału na parametry sygnału fotoakustycznego, przyjęto zunifikowane rozmiary cząstek zanieczyszczeń ok. 65  $\mu\text{m}$ ., analizując szczególnie zakres niskich koncentracji zanieczyszczeń (do 50 ppm), w którym to zakresie zawarte są informacje diagnostyczne dotyczące wstępnej fazy procesów towarzyszących eksploatacji maszyn.

Przykładowe wyniki pomiarów sygnału fotoakustycznego przy pobudzeniu strumieniem świetlnym o długości fali 650 nm, znormalizowane do wartości maksymalnych, w funkcji koncentracji dla dwóch modelowych typów zanieczyszczeń o różnych właściwościach fizykochemicznych podano na rys. 4 i 5.

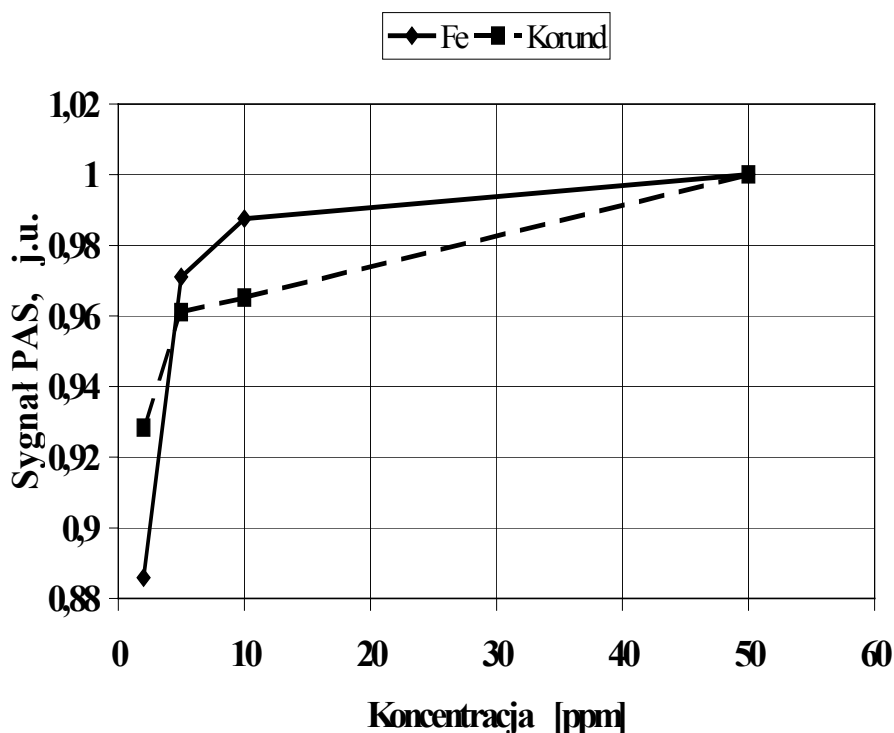


Rys. 4 Zależność sygnału fotoakustycznego od koncentracji pyłu krzemionkowego (model Instytutu Lotnictwa w Warszawie) oraz kulek szklanych przy długości światła 650 nm

Własności fizykochemiczne ośrodków dyspergujących - olejów bazowych badano, niezależnie od metody fotoakustycznej, również standardowymi metodami wg wymagań normowych oraz mierząc widma absorpcyjne w widzialnym i podczerwonym zakresie długości światła.

Badane próbki modelowe przedstawione na rys. 4 obejmują układy dwufazowe oleju bazowego i odpowiednio krzemionkowego pyłu modelowego Instytutu Lotnictwa i kulek szklanych, które to zanieczyszczenia dotyczą materiałów o dużej przenikalności optycznej i złej przewodności termicznej. W tym przypadku zwiększenie koncentracji zanieczyszczeń powoduje obniżenie wartości sygnału fotoakustycznego, początkowo w zakresie koncentracji od 2 do 10 ppm o dość dużej dynamice zmian, różnej dla badanych materiałów, a następnie o dynamice zmniejszającej się w wyniku wzajemnego oddziaływania ośrodka dyspergującego i zawiesiny.

Inny charakter zmian sygnału fotoakustycznego w funkcji koncentracji w oleju bazowym przedstawiony przykładowo na rys. 5, wykazują zanieczyszczenia materiałami o złej przenikalności optycznej i dużej przewodności termicznej. W tym przypadku dla próbek zanieczyszczeń metali, tlenków metali itp. charakter zmian sygnału jest rosnący, o zmiennej dynamice w funkcji ich koncentracji.



Rys. 5. Zależność sygnału fotoakustycznego od koncentracji zanieczyszczeń Fe oraz korundu przy długości światła 650 nm

### 3. Wnioski

Możliwość przeprowadzenia metodą fotoakustyczną (PAS) analizy jakościowo-ilościowej fizykochemicznych właściwości cieczy roboczych w trakcie ich eksploatacji, z uwzględnieniem domieszek i zanieczyszczeń, a następnie analizy granulometrycznej tych zanieczyszczeń pozwala podjąć próby wykorzystania jej do zastosowań praktycznych w diagnostyce eksploatacyjnej maszyn i urządzeń.

Zastosowanie metody PAS do diagnostyki syntetycznych i ropopochodnych, paliw i olejów smarowych bądź hydraulicznych, umożliwia diagnozowanie stanu technicznego systemów tribologicznych w których ciecz robocza stanowi element strukturalny całości systemu.

Metoda ta pozwala badać zarówno zmiany właściwości chemicznych cieczy roboczych spowodowane destrukcją eksploatacyjną cieczy i tworzyw konstrukcyjnych jak również zmiany właściwości fizycznych tych cieczy wywołane pojawianiem się fazy stałej występującej pod postacią cząstek różnorodnych wewnętrznych i zewnętrznych zanieczyszczeń mechanicznych a także spowodowanej różnorodnymi fizykochemicznymi przemianami fazowymi samych cieczy roboczych - procesami oksydacji, krystalizacji itp.

Liniowa, wysoka korelacja ( $r \geq 0.90$ ) chemicznej destrukcji cieczy roboczych i wyników otrzymanych metodą fotoakustyczną umożliwia identyfikowanie rodzaju oraz koncentracji struktur produktów utleniania: związków karbonylowych lub polikondensatów typu żywic, smół, nagarów, sadzy itp..

Zastosowanie metody fotoakustycznej w dziedzinie diagnostyki eksploatacyjnej maszyn i urządzeń technicznych rozszerza możliwości prowadzenia badań podstawowych z zakresu oceny właściwości układów wielofazowych, zawiesin i innych kontaminacji tworzących się w cieczach roboczych w procesie eksploatacji.

Stosunkowo prosta i tania, w porównaniu z dotychczasowymi metodami badania właściwości cieczy roboczych, metodyka pomiarów fotoakustycznych, brak konieczności specjalnej preparatyki badanych próbek, dobra dokładność, powtarzalność i szybkość otrzymywanych wyników, wskazują na możliwość zastosowania tej metody w diagnostyce maszyn zarówno w warunkach laboratoryjnych jak również bezpośrednio w warunkach eksploatacyjnych, co ma duże znaczenie użytkowe w zagadnieniach związanych z lotnictwem oraz innymi dziedzinami techniki np. przemysłem motoryzacyjnym, stoczniowym, górniczym, chemicznym.

Metoda PAS znajduje także szerokie zastosowanie w badaniach fizykochemicznych substancji nieorganicznych i organicznych. Jest ona szczególnie przydatna w badaniach materiałów w postaci proszków, żeli, ponieważ niemożliwe jest wówczas stosowanie typowych metod spektroskopii optycznej. Spektroskopia fotoakustyczna znajduje również zastosowanie do badania własności ciekłych kryształów, których pomiary klasycznymi metodami spektroskopii optycznej są trudne, z uwagi na silne rozproszenie światła. Szczególnie przydatna okazała się metoda PAS w dalszym poznawaniu procesów katalitycznych i chemicznych. Metodę tę zastosowano również do badania struktur i własności różnych katalizatorów oraz kompleksów metali przejściowych z ligandami polimerycznymi.

Metoda spektroskopii fotoakustycznej jest stosowana do badania właściwości zarówno materiałów technicznych jak i struktur biologicznych. PAS pozwala na śledzenie kinetyki reakcji chemicznych i fotochemicznych oraz dokonywanie analizy fizykochemicznych właściwości materiałów. Pozwala również na wykrywanie śladowych ilości substancji np. grup kwasowych, enzymów, wtrąceń metalicznych itp.

Szczególną przydatność wykazała omawiana metoda w badaniach medycznych i biologicznych zarówno na żywych jak i martwych tkankach i organizmach.

Reasumując metoda spektroskopii fotoakustycznej stanowi cenne uzupełnienie dotychczasowych metod spektroskopowych rozszerzając znacznie zakres badań właściwości fizykochemicznych materiałów.

## Literatura

1. Rosencwaig A., Gersho A., *J.Appl.Phys.*, 1975, 48, 64.
2. Rosencwaig A., *Photoacoustics and Photoacoustics Spectroscopy*, Wiley, New York 1980.
3. Motylewski J.; Ranachowski J.; *Badania fizykochemicznych własności materiałów metodami spektroskopii fotoakustycznej i akustoelektrycznej*, Prace Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN nr 37, 1983.
4. Lai E. P. ; Vucic R. S.: *Kinetic study of the degradation of lubricating motor oil by liquid chromatography and photoacoustic spectrometry*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 347, 1993, p. 417–422.

5. Motylewski J.; Szurkowski J.; Wiślicki B.; Zmierczak T.: Preliminary investigation of the degradation of motor oil by photoacoustic spectroscopy, *Acousto-Optics and Applications II*, A. Śliwiński, P.Kwiek, B. Linde, A. Markiewicz, Editors, Proc. SPIE 2643, 1995, p. 301-305.
6. Motylewski J.; Szurkowski J.; Zmierczak T.; Krawczyk K.; Kotlicka E.; Wiślicki B.: Photoacoustic experimental investigations of the lubricating oils degradation, *Progress in Natural Sciences*, suppl. Vol.6, 1996, p. 634-639.
7. Wiślicki B.; Motylewski J.: Możliwości diagnozowania stopnia przepracowania cieczy roboczych oraz stanu technicznego węzłów tarcia za pomocą spektrometrii fotoakustycznej, *Tribologia*, vol. XXVII, nr 5-6, 1997, s.145–156.
8. Motylewski J.; Wiślicki B.; Krawczyk K.; Kotlicka E.: Analysis of oxidation products in petroleum fuels and oils by photoacoustic spectroscopy, *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, AIP Conf. Proc. 463, 1998, p. 223-225.
9. Motylewski J., Wiślicki B., Krawczyk K.; Analiza produktów utleniania w olejach smarowych metodą spektroskopii fotoakustycznej (PAS). *Tribologia dla eksploatacji. Mat. V Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Poltrib”*, Szczyrk, 1999.
10. Motylewski J., Wiślicki B., Krawczyk K.; Zastosowanie metody fotoakustycznej do diagnostyki eksploatacyjnej maszyn i urządzeń technicznych. *Proc. of II International Congress of Technical Diagnostics „Diagnostics 2000”*, Warszawa 2000.
11. Motylewski J., Wiślicki B., Krawczyk K.; Photoacoustic investigation of contaminated working fluids, *Analytical Sciences*, vol. 17, Japan 2001.