



Marta SKOLNIAK ORCID 0000-0002-0850-6781

Dawid KAPICA ORCID 0000-0001-9456-1105

Maciej DELIŚ ORCID 0000-0001-6841-5534

Air Force Institute of Technology (Instytut Techniczny Wojsk Lotniczych)

THE APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR MONITORING FUEL CONTENT IN SYNTHETIC LUBRICATING OILS USED IN AVIATION ENGINES

Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do monitorowania zawartości paliwa w syntetycznych olejach smarowych eksploatowanych w silnikach lotniczych

Abstract: *The research paper presents the conducted tests for determination of fuel content in a synthetic lubricating oil used in aviation engines. The authors applied infrared spectroscopy for quantitative determination of Jet A-1 aviation fuel content in ester-based synthetic oil used in the engines of Polish Armed Forces aircraft. The obtained results were compared with the results of tests conducted using the technique that employs acoustic surface wave measurement.*

Keywords: aviation engine lubricating oils, engine oils, operation, reliability, engine oil property monitoring, fuel content, infrared spectroscopy

Streszczenie: *W artykule przedstawiono przeprowadzone badania zawartości paliwa w syntetycznym oleju smarowym eksploatowanym w silnikach lotniczych. Zastosowano technikę spektroskopii w podczerwieni do ilościowego oznaczenia zawartości paliwa lotniczego typu Jet A-1 w syntetycznym oleju na bazie estrów, eksploatowanym w silnikach statków powietrznych Sił Zbrojnych Rzeczypospolitej Polskiej. Porównano otrzymane wyniki z wynikami badań otrzymanymi z zastosowaniem techniki wykorzystującej pomiar akustycznych fal powierzchniowych.*

Słowa kluczowe: oleje smarowe do silników lotniczych, oleje silnikowe, eksploatacja, niezawodność, monitorowanie właściwości olejów silnikowych, zawartość paliwa, spektroskopia w podczerwieni



1. Introduction

Lubricating engine oils, including primarily oils for piston, turboprop or turbine jet engines are required to ensure reliable aircraft operation. Their basic task is lubricating friction pairs over a wide temperature range, e.g., ball or cylindrical bearings of the turbine rotor or compressor in a turbine jet engine. Lubrication involves reducing friction and ensuring fluid friction conditions, where the friction element surfaces are fully separated by an oil layer (so-called oil film) and do not come into direct contact, which in turn counteracts wear and seizure of these elements. In addition, engine oils in piston engines seal the combustion chamber, clean the interior of the system through discharging the surface wear products of cooperating parts and oil oxidation products (lakes, cokes and other deposits), protect system metal surfaces against corrosion and ensure cooling of lubricated friction pairs through dissipating heat from heated elements [1, 2].

The aforementioned operational properties of lubricating engine oils are possible owing to their characteristic composition. The main component of lubricating oils is the oil base, which enables their division into mineral oils (hydrocarbons originating from petroleum processing), synthetic oils (organic compounds obtained through chemical synthesis) and semi-synthetic oils (mixes of two of the oil types above) [3]. The physical and chemical properties arising from the oil base used are insufficient to implement the expected operational tasks, therefore, enriching additives are added to the oil base. They facilitate improving rheological properties of the base oil (viscosity modifiers, depressants), give the oil new properties (detergents, dispersants, corrosion inhibitors, lubricating additives, anti-foaming additives) and protect the oil itself against adverse changes (oxidation inhibitors, alkaline additives). Improvers are usually introduced into the oil in the form of packages, which are an appropriately composed mixture of various additives improving its effect (synergistic effects). The blending process, which is the mixing of the oil base with enriching additives, provides a lubricating oil with expected properties as the end product. Please note that synthetic oils, relative to mineral oils, are characterized by higher resistance to oxidation. They can also be applied over a broader range of negative and positive temperatures (lower pour points, higher flash points), exhibit very flat viscosity and temperature characteristics (higher viscosity index), demonstrate a lower friction coefficient and lower evaporation-related losses, and are more easily biodegradable (organic acid esters in particular). The main disadvantage of synthetic oils, which limits their application, is their high production cost. Nonetheless, due to the extreme operating conditions of aviation engines and to ensure their operational reliability, their operation is primarily based on synthetic oils [4, 5, 6].

In the course of operation, engine oil is exposed to high temperature under the presence of oxygen (introduced with atmospheric air) and catalytic metal action (from structural elements), therefore, it undergoes gradual oxidation. In addition, oil in the course of engine

operation is exposed to mechanical shear forces and impurities. As a result, oil inevitably degrades over time, which entails the deterioration (and, ultimately, loss) of its operating properties [2, 7]. Laboratory tests of physical and chemical oil properties in the course of its use can provide plenty of information on the technical condition of both the oil and the engine itself (identification of initial mechanical damage through detecting the presence of solid metallic impurities in the oil due to engine element wear). Monitoring engine oil properties during its service life may allow to detect engine system operating irregularities in advance, and hence, prevent premature wear of equipment elements and the failure of the entire system, which could otherwise lead to interrupted operational continuity of the device and a costly repair. Oil studies can also be used to identify inadequate or improper maintenance procedures and defective equipment parts or assemblies. This also shows the importance of laboratory tests and the monitoring of lubricating oil physical and chemical properties in the context of aviation engine operational reliability.

One of the significant parameters impacting engine oil operational properties is the fuel content. As a result of its use in the engine, the oil may be contaminated with fuel, e.g., in consequence of incomplete fuel combustion in the engine, prolonged engine operation in idle run or damage to the fuel injection system. Fuel present in oil leads to its dilution, which combined with increased fuel content results in gradual oil viscosity reduction. From the perspective of lubrication, reducing the viscosity down to the critical point may lead to breaking of the lubricating film, appearance of limit friction, and even dry friction instead of liquid friction encountered in the case of correct oil use. In consequence, this leads to increased wear elements of the engine working elements, which in the end reduces engine performance, shortens its service life and threatens operational safety (possible failure) [2].

Monitoring fuel content in engine oil is important to ensure engine's operational reliability. Fuel in aircraft may penetrate to the engine oil system through leaks, e.g., in the fuel and oil cooler or the engine transmission. Engine oil contamination with fuel may be indirectly inferred based on studying other physical and chemical properties of oils. Oil kinematic viscosity usually gradually increases over its service life (formation of oxidation products and evaporation of volatiles). A significant decrease in the kinematic viscosity of the used oil relative to the fresh oil (unused) viscosity is most often caused by the presence of impurities in the form of a different operating fluid, with a kinematic viscosity lower than the oil viscosity (e.g., fuel). Thus, a significant decrease of kinematic viscosity over the course of oil use may constitute grounds to identify oil being contaminated with fuel. Kinematic viscosity of used engine oils is usually tested with capillary viscometers [8, 9]. Engine oil contamination with fuel may also be identified based on measuring oil flash point, which is a measure of the volatile content therein. The presence of even a small amount of oil leads to a significant oil flash point decrease. Therefore, a significant decrease in the flash point of used oil relative to fresh (unused) oil may indicate oil contamination with fuel. Engine oil flash point is determined both in an open crucible [10], as well as

a closed crucible [11]. Test results showing high lead content are a good indicator of system contamination with lead-containing fuel (e.g., aviation gasoline). Element (including lead) presence in engine oils is determined most usually with the atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma [12] or optical emission spectrometry with rotating disc electrode [13].

Please note that the aforementioned methods for assessing oil contamination with fuel are of qualitative nature, and enable inferring fuel presence in the sample, but do not allow to answer a question about its content. The methods above can be used to indirectly identify the contamination of a lubricant with fuel. However, it is equally important to determine the level of such contamination in an engine oil. The mere presence of fuel in used oil does not have to pose a direct threat to engine operation, since it is a normal phenomenon under typical operating conditions and a small fuel amount does not have to adversely affect oil performance. However, excessive dilution of oil with fuel may lead to reduced output, premature wear or a sudden failure of an engine. Hence the need for a quantitative determination of fuel content in used oil, to be able to fully specify its impact on the risk for engine operation.

The quantitative diesel oil or gasoline content in the engine oil used in terrestrial technology can be determined with the gas chromatography method [14, 15]. However, it should be stressed that boiling point ranges of gasoline and diesel oil may overlap with certain fraction of engine oil (especially the ones containing light hydrocarbon fractions) or its additives to a certain degree, and thus the determination results may be error-burdened. Thus, test methods based on the gas chromatography method enable determining fuel content level in oil instead of specifying its exact content [15]. For this reason, the application of this technique to determine fuel content in aircraft engine oils may not be appropriate. There is also a possibility of determining fuel content in oil using the distillation technique, which involves distilling fuel from oil in the presence of a large amount of water, and then, fuel content in oil is determined based on the distilled fuel volume [16]. This determination is simple and easy to execute, nonetheless, similarly to gas chromatography, the boiling point range of fuel fractions may overlap with certain oil fractions, which adversely impacts on the method's accuracy. In addition, the pressure of water vapour generated during distillation limits distillation of higher-boiling fuel fractions, hence leading to lowered, unreliable results for fuels containing such fractions (e.g., diesel oil). As a result, this method is not widely applied and, in practice, is limited only to determining gasoline in engine oils that do not contain light hydrocarbon fractions.

The percentage fuel content in used oil may also be determined through testing fuel vapours in the space above the oil sample, measuring acoustic surface waves [17, 18]. Please note that, unlike previous methods, the study based on measuring acoustic surface waves, in addition to determining diesel oil and gasoline content, is also dedicated to determining fuel content for aircraft turbine engines [17]. This technique enables

determining only oil contamination with fuel, therefore, is not universal and commonly employed in a laboratory. It requires purchasing instrumentation dedicated solely to testing this parameter and cannot be used to study other oil parameters and features of different products in a laboratory. It is also possible to determine fuel content in used oil with the infrared spectroscopy technique [19]. This technique has been widely employed in laboratories, and can provide numerous valuable information on the tested oil, e.g., water content, oil oxidation degree, content of nitration products, soot, sulphate compounds (sulphate by-products), phosphate anti-wear additives, glycol (coolant component), and the acid number.

As part of this article, the authors presented the results of applying this technique for quantitative determination of Jet A-1 fuel for aircraft turbine engines in ester-based synthetic oils, widely used in the engines of aircraft belonging to the Polish Armed Forces. The quantitative determination clearly stipulates the fuel content level in oil and enables assessing the threat degree during engine operation.

The ASTM E2412 document references a method for fuel content quantitative determination only in mineral oils. The method that only enables qualitative determination of fuel presence is recommended for ester-based synthetic oils [19]. Within this study, the authors indicated the possibility of applying infrared spectroscopy to quantitatively determine fuel content in ester-based synthetic oils.

The results obtained with the infrared spectroscopy technique were compared to these provided by a study based on measuring acoustic surface waves.

2. Infrared spectroscopy in the studies of lubricating oils used

Spectroscopic methods involve the observation of electromagnetic radiation-matter interaction. Infrared spectroscopy is part of the group of absorption spectroscopy methods, which study radiation absorption associated with the excitation of molecule oscillation (vibration) levels. The measure of radiation absorption is a dimensionless unit called absorbance, which constitutes a logarithm of the ratio between radiation intensity incident on the sample and the radiation intensity after passing through the sample.

The absorbance of a radiation beam passing through a homogeneous solution is directly proportional to the quantity (concentration) of the absorbing substance for a given wavelength and the absorbing layer thickness (so-called sample optical length). This relationship is used to apply spectroscopy for quantitative measurements conducted for a constant sample optical length. In such a case, absorbance is a function of the absorbing substance quantity.

Infrared spectroscopy is employed to identify chemical substance function groups. Function groups, as well as other characteristic atom groups usually absorb infrared radiation within a relatively narrow wavelength, regardless of the remaining structure of the molecule. Total spectral interpretation is difficult because there are many vibrations of different bonds within one molecule. The spectrum contains many various bands corresponding to such vibrations. Identification of compounds based on an infrared spectrum is possible only for chemically pure compounds. Whereas engine oils are a mixture of many different chemical compounds. The diverse chemical composition of oil matrices, arising from different composition of the oil bases and the set of introduced additives, is reflected in the nature of infrared spectra waveforms for the oils. Vibration areas of bonds in individual chemical compounds overlap in the oil spectrum introducing numerous spectral interferences, which hinders oil spectrum interpretation and analysis. This, in turn, makes it impossible to identify individual components in an oil sample in most cases. This constitutes a difficulty in the direct application of the infrared spectroscopy in lubricating oil diagnostics, comparing the spectra of different oils and developing a universal procedure for analysing the spectra of all oil types.

However, if only one, specific oil type is tested, e.g., in the case of monitoring a specific engine oil condition during its use in a given engine, then the variability of the oil composition matrix is limited only to changes being the consequences of the chemical processes in the course of oil operation. With such an approach, spectral waveform changes are the outcome of changes to the oil chemical composition associated with its use. Observing changes to characteristic oil spectrum absorption bands over its use enables monitoring changes to selected oil properties during its use. Oil content change monitoring involves using fuel and lubricating oil diversity due to other aromatic compound contents, which occur more abundantly in the fuel than in the lubricating oil. Spectral observation of changes in absorption bands responsible for the presence of aromatic compounds enables monitoring the changing fuel content in the oil. Fuel content (aromatic compounds) increase in an engine oil sample leads to an increase in the measured absorbance within a specific absorption band.

The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) technique is used in laboratories. It involves converting spectral measurement data into a spectrum using a mathematical operation – the Fourier transform. ASTM E2412 sets forth guidelines in terms of the application of the FT-IR method for monitoring lubricating oil properties. Two analysis types are distinguished, namely, direct and differential [19]. In the case of direct analysis, inference is based on a spectrum directly developed for a tested sample of the used oil. However, in differential analysis, inference is based on a differential spectrum, obtained through subtracting fresh (unused) oil spectrum absorbance from the used oil spectrum absorbance. This process involves subtracting common spectral contributions of the oil, leaving signals that reflect changes due to oil use.

Pursuant to ASTM E2412, quantitative fuel content determination in used oil is possible only based on the differential analysis; however, it is dedicated solely to mineral engine oils. In addition, quantitative determination is conducted primarily for gasoline or diesel oil content [17], where the executed tests determined the content of the Jet A-1 fuel, which is characterized by a different hydrocarbon composition to the fuels above, and hence may provide different spectral signals on the infrared spectrum. For the ester-based synthetic oil, which was the oil tested as part of this article, ASTM E2412 reviews only a direct analysis. It enables to indirectly track fuel composition changes based on changes to the absorbance level over time; however, without the option to quantitatively determine it [19].

As part of the research, the authors decided to go beyond the guidelines of ASTM E2412 and develop a method for the quantitative determination of the Jet A-1 fuel content in the samples of used ester-based synthetic oil, based on the FT-IR direct analysis method. It was developed for the engine oil used in aircraft engines, where monitoring equipment condition is crucial and translates to operational safety and reliability of the equipment.

2.1. Test method

FT-IR tests were conducted using a Nicolet iS10 infrared spectrometer with a ZnSe cuvette. This method involved the following test parameters: spectral resolution: 4 cm^{-1} ; spectral data interval: 2 cm^{-1} ; number of scans: 32; apodization: triangular; scanning range: 4000 to 550 cm^{-1} ; spectrum format: absorbance as a wave number function. Study parameters were selected in accordance with the guidelines of ASTM D7418-12(2019) [20].

Changes in weather conditions, such as humidity and temperature, may impact infrared spectrum waveform. Therefore, a particularly significant factor impacting the quality of obtained spectrum is humidity, since water vapour in the air is a strong absorbent of infrared radiation and will interfere with the spectrum of the tested oil, disturbing the correct reading. Given the above, the tested sample spectra were adjusted for background spectra. The last developed background spectrum was subtracted from the spectrum of a tested oil sample. Background spectra were developed frequently enough, for the changing ambient conditions not to significantly impact sample test results. Background spectra were developed prior to commencing oil sample tests and every subsequent (30 – 120) minutes. Background spectra were developed for air without a measuring cuvette in a spectrometer chamber.

Measurements were taken for a sample optical length range of (0.080 – 0.120) mm, since testing engine oil samples using values from beyond this range may lead to poor sensitivity or non-linearity of detector responses (too low or too high level of measured absorbance). All results were reduced (standardized) to a sample optical length of 0.100 mm in order to be able to compare test results. For this purpose, the authors multiplied all

spectrum data points by the optical path length correction factor, which was determined based on measuring interference fringes in an empty cuvette spectrum.

Prior to testing each oil sample, the cuvette used for the measurements was thoroughly cleaned with cyclohexane to prevent the presence of impurities or residues of the previous sample. Next, the cuvette was air-dried and washed with a portion of the next sample to remove any potential residual solvent. The developed sample spectra were analysed on an ongoing basis to verify whether a cuvette cell was completely filled with the sample and there was no air bubble inside that would impact the spectrum absorbance level.

3. Study results

The first test stage involved developing samples with known fuel content by weight. To this end, increasingly larger quantities of the Jet A-1 fuel were added to subsequent portions of unused ester-based synthetic oil (without fuel), and the percentage fuel content in these samples was determined based on oil mass changes. These values were as follows: 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 % (m/m). Spectra were developed for such reference samples. They were used as a base to determine surface areas from the (815 – 805) cm^{-1} area and for a two-point baselines at points 828 cm^{-1} and 795 cm^{-1} . This area has been indicated in ASTM E2412 as characteristic for aromatic hydrocarbons, the significant content of which may be present in the Jet A-1 fuel [19]. Figure 1 shows fragments of the obtained spectra associated with fuel content measurements, and a visualization of surface area determination based on an oil sample with a fuel content at a level of 8.0 % (m/m).

The obtained surface area was recalculated in accordance with the guidelines of ASTM E2412 [19], as per the following equation (1). This mathematical operation is intended to change the value sign from negative to positive. The value of the recalculated surface area grows proportionally (linearly) along with the growing fuel content in oil.

$$A' = (A + 2) \cdot 100 \quad (1)$$

where:

A' – calculated surface area;

A – surface area determined from the spectrum.

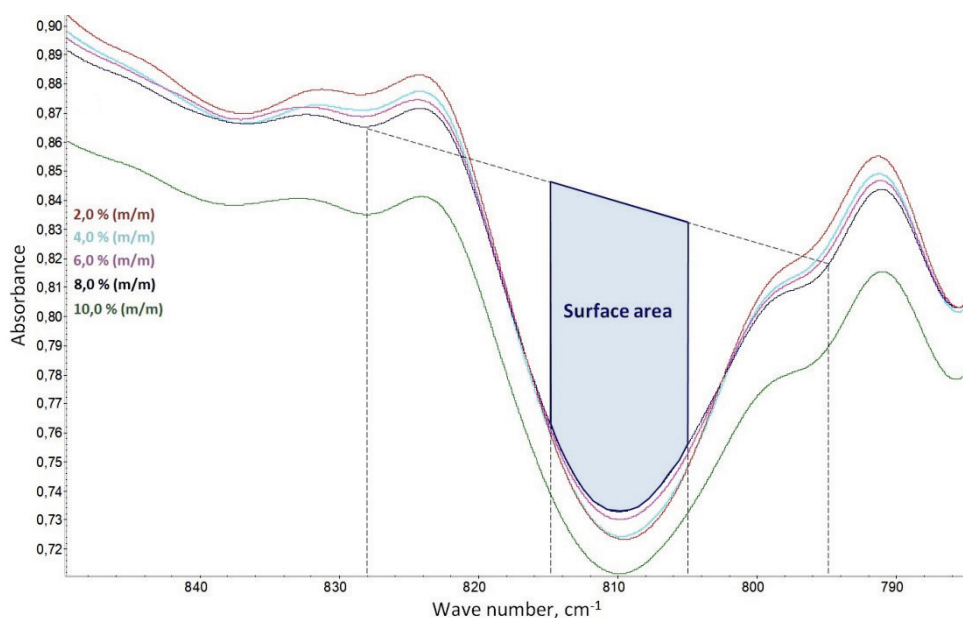


Fig. 1. Spectra fragments for reference samples with varying aviation fuel content (spectra corrected for a common scale)

The recalculated surface areas (Table 1) were then used to develop a reference curve aimed at determining aviation fuel content in samples of used oils. Linear regression was used for this purpose, where the fuel content in oil was adopted as the independent variable and the value of the recalculated surface area was adopted as the dependent variable (Fig. 2). The obtained determination coefficient $R^2 = 0.9998$ indicates a close correlation between Jet A-1 aviation fuel content in the ester-based synthetic oil and the recalculated infrared spectrum surface area of the oil (in the range applied for the analysis).

Table 1

Data used to develop reference curve for fuel content in oil

No.	Aviation fuel content % (m/m)	A Surface area	A' (Surface area + 2) · 100
1	2.0	-1.176	82.4
2	4.0	-1.110	89.0
3	6.0	-1.039	96.1
4	8.0	-0.974	102.6
5	10.0	-0.902	109.8

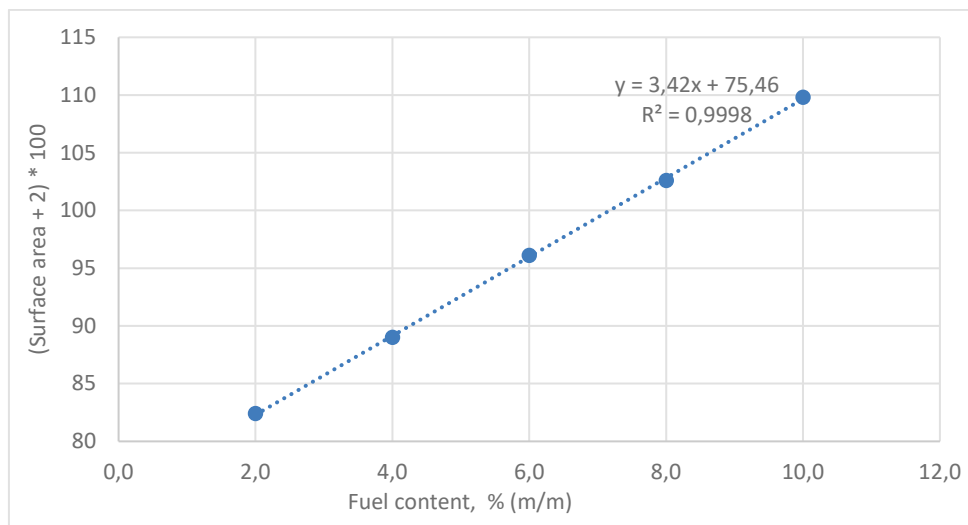


Fig. 2. Reference curve for determining aviation fuel content in oil with the FT-IR technique (ZnSe cell)

The next research stage involved applying the determined reference curve to determine Jet A-1 fuel content in 4 samples of ester-based synthetic oils used in the engines of aircraft belonging to Polish Armed Forces. Similarly to reference samples, the used oil sample spectra were developed, spectrum surface areas were determined and then recalculated. Based on the reference curve regression equation, the authors determined fuel content in studied oil samples. The obtained results were compared with the results obtained under the ASTM D8004 method that involves measuring acoustic surface waves, and then listed in Table 2. The absolute difference between the results is lower than the repeatability of the ASTM D8004 method [17], which indicates the coherence of compared results – the results obtained with the FT-IR method fall within the precision of the ASTM D8004 reference method, hence ensure consistent results.

Table 2

Compared fuel content results obtained using FT-IR and the ASTM D8004 method (all values in % (m/m))

No.	Fuel content (FT-IR)	Fuel content (ASTM D8004)	Result difference module, $ \Delta $	Repeatability, r (ASTM D8004)	Assessment, $ \Delta \leq r$
1	0.8	0.6	0.2	0.4	positive
2	2.1	1.8	0.3	0.7	positive
3	3.1	2.8	0.3	0.9	positive
4	5.0	4.4	0.6	1.2	positive

4. Conclusions

In the course of their service life, engine oils are exposed to the action of numerous factors (e.g., temperature, air, metal alloy presence, etc.) leading to gradual oil degradation, and, consequently, to the loss of oil performance properties. Monitoring the physical and chemical properties of oils during engine operation proves a valuable source of information on the condition of the engine system, wherein a given oil is working. Laboratory methods used to evaluate the physical and chemical properties of oils are time-consuming, complex and require plenty of laboratory equipment and reagents, and the application of a large number of test specimens. The application of infrared spectroscopy to assess the wear of engine oil over its service life constitutes a competitive alternative to typical laboratory tests through reducing workload and a quicker acquisition of information useful to assess the condition of used lubricant. This is all owing to the fact that an infrared spectrum can be utilized to draw conclusions in relation to numerous oil properties simultaneously. e.g., oil content, oil oxidation level, content of nitration products, soot, sulphate compounds (sulphate by-products), phosphate anti-wear additives, glycol (coolant component) and the acid number. In addition, the IR technique is widely used in laboratories, unlike techniques dedicated to testing a single parameter, e.g., the technique that involves measuring acoustic surface waves.

The obtained test results indicate that the infrared spectroscopy technique can be applied to quantitatively determine the content of the Jet A-1 fuel in ester-based synthetic oils used in aviation engines. Commonly employed methods based on the infrared spectroscopy technique enable a quantitative determination of this parameter only in mineral oils or the qualitative fuel determination in a lubrication system, and not a determination of its exact quantity or whether it poses a threat to further aircraft operation. The developed method enables a quantitative determination of the Jet A-1 fuel content, unlike known gasoline or diesel oil quantitative determination methods. The obtained results are consistent with the results provided by the method that involves measuring acoustic surface waves.

It should be noted that the reference curve presented in the article may not be employed to determine the content of any fuel in any engine oil, since it is the resultant of many factors impacting the value and differences of measured absorbance, such as oil matrix, fuel type, used instruments (including cuvette type) and other laboratory-related conditions. Please bear in mind that the Jet A-1 fuel produced through numerous processes may be characterized by a different chemical composition, therefore, further verification of the method in terms of its potential application for determining aviation fuels by different producers will be required. In addition, the admission of synthetic components in the amount of even up to 50% (V/V) in conventional aviation engine fuel [21] may also impact the fuel composition, therefore, it is advisable to continue the research in terms of the

suitability of the developed method to determine the content of fuel with synthetic components in lubricating oils. Synthetic engine oils may also vary in terms of their base and additive composition, and hence, a given method may be useful for the determination of the Jet A-1 fuel in a specific oil provided by a given producer. Monitoring fuel content in oil with a similar composition and properties, but produced using a different technology and by a different producer may require verification of the developed method. Therefore, the use of the method discussed in this article to determine fuel content in the samples of used oils required developing an original reference curve, where the reference samples should be developed based on unused engine oil and fuel within a given engine, for which the fuel content in oil is to be monitored. Reference sample tests associated with developing a reference curve and samples of used oils should be conducted using the same instrumentation and the same cuvette, and the values of measured absorbance should be corrected for background spectrum and reduced (standardized) to the sample optical length of 0.100 mm, to minimize factors that can affect absorbance measurement differences, and hence, the measurement error.

5. References

1. K. Górski, W. Górski, *Materiały pędne i smary [Fuels and lubricants]*, Chapter 3, pages 406-512, Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 1986.
2. W. Urzędowska, Z. Stępień, „Wybrane zagadnienia dotyczące zmian właściwości silnikowego oleju smarowego w eksploatacji” [„Selected issues concerning the changes of engine lubrication oil properties during exploitation”], *Nafta – Gaz*, No. 12/2012, pages 1102-1110, 2012.
3. M. Skolniak, A. Turlej, „Kluczowe właściwości fizykochemiczne olejów smarowych do zastosowań lotniczych i ich znaczenie dla bezpieczeństwa lotów” [„Critical physicochemical properties of lubricating oils for aviation applications and their significance in terms of flight safety”]. *Journal of KONBiN*, Iss. 48, 2018. DOI: 10.2478/jok-2018-0054.
4. J.C.J. Bart, E. Gucciardi, S. Cavallaro, *Biolubricants – Science and Technology*, Chapter 3, pages 24-73. Woodhead Publishing, 2013.
5. G. Stachowiak, A. Batchelor, *Engineering Tribology*, Fourth Edition, Chapter 3, Pages 51-104. Butterworth-Heinemann, 2014.
6. W. Zwierzycki, *Oleje smarowe – dobór i użytkowanie [Lubricating oils – selection and use]*, Chapters 2-4, pages 9-59. Gorlice: Rafineria Nafty „Glimar”, Radom: Instytut Technologii Eksploatacji, 1998.

7. M. Kastelik, "Monitoring stanu oleju silnikowego a prognozowanie stanu maszyn" ["Engine oil condition monitoring vs. machine condition predicting"], In Studies & Proceedings of Polish Association for Knowledge Management, Vol. 46, pages 131–145, 2011.
8. Standard ASTM D445-21ε2, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM International, 2022.
9. Standard ASTM D7279-20, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids by Automated Houillon Viscometer. ASTM International, 2020.
10. Standard ASTM D92-18, Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. ASTM International, 2018.
11. Standard ASTM D93-20, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. ASTM International, 2020.
12. Standard ASTM D5185-18, Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). ASTM International, 2018.
13. Standard ASTM D6595-22, Standard Test Method for Determination of Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils or Used Hydraulic Fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry. ASTM International, 2022.
14. Standard ASTM D3524-14(2020), Standard Test Method for Diesel Fuel Diluent in Used Diesel Engine Oils by Gas Chromatography. ASTM International, 2020.
15. Standard ASTM D7593-14, Standard Test Method for Determination of Fuel Dilution for In-Service Engine Oils by Gas Chromatography. ASTM International, 2014.
16. Standard PN-C-04083:1952, Przetwory naftowe – Oznaczanie zawartości paliwa w olejach karterowych silników z zapłonem iskrowym [Petroleum products - Determination of fuel content in crankcase oils of spark-ignition engines]. Polski Komitet Normalizacyjny, 1952.
17. Standard ASTM D8004-15, Standard Test Method for Fuel Dilution of In-Service Lubricants Using Surface Acoustic Wave Sensing. ASTM International, 2015.
18. Technical Manual, Joint Oil Analysis Program Manual, Volume II, Spectrometric and Physical Test Laboratory Operating Requirements and Procedures, 15 March 2021, Change 1 – 15 June 2022. JOAP, 2022.
19. Standard ASTM E2412-10(2018), Standard Practice for Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry. ASTM International, 2018.

20. Standard ASTM D7418-12(2019), Standard Practice for Set-Up and Operation of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometers for In-Service Oil Condition Monitoring. ASTM International, 2019.
21. Standard ASTM D 7566-22a Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. ASTM International, 2022.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI DO MONITOROWANIA ZAWARTOŚCI PALIWA W SYNTETYCZNYCH OLEJACH SMAROWYCH EKSPLOATOWANYCH W SILNIKACH LOTNICZYCH

1. Wprowadzenie

Silnikowe oleje smarowe, w tym przede wszystkim oleje do silników tłokowych, turbośmigłowych lub turbinowych silników odrzutowych są niezbędne do zapewnienia niezawodnej eksploatacji statków powietrznych. Podstawowym ich zadaniem jest smarowanie skojarzeń trących w szerokim zakresie temperatur, np. kulkowych lub walcowych łożysk wirnika turbiny i sprężarki w turbinowym silniku odrzutowym. Smarowanie polega na zmniejszeniu tarcia i zapewnieniu warunków tarcia płynnego, gdzie powierzchnie trących elementów są w pełni rozdzielone warstwą oleju (tzw. filmem olejowym) i nie stykają się ze sobą bezpośrednio, co z kolei przeciwdziała zużyciu i zacieraniu tych elementów. Ponadto, w silnikach tłokowych oleje silnikowe uszczelniają komorę spalania, czyszczą wnętrze układu poprzez odprowadzanie produktów zużycia powierzchni współpracujących części i produktów utleniania oleju (laków, koksów i innych osadów), chronią przed korozją powierzchnie metalowe układu, zapewniają chłodzenie smarowanych skojarzeń trących przez odprowadzanie ciepła z nagranych elementów [1, 2].

Powyższe właściwości eksploatacyjne silnikowych olejów smarowych otrzymuje się dzięki ich charakterystycznej kompozycji. Głównym składnikiem olejów smarowych jest baza olejowa, która umożliwia ich podział na: oleje mineralne (węglowodory pochodzące z procesów przetwórstwa ropy naftowej), oleje syntetyczne (związki organiczne otrzymane w drodze syntezy chemicznej) oraz oleje półsyntetyczne (mieszanki dwóch powyższych rodzajów olejów) [3]. Właściwości fizykochemiczne wynikające z zastosowanej bazy olejowej są niewystarczające do realizacji oczekiwanych zadań eksploatacyjnych, dlatego do bazy olejowej wprowadza się dodatki uszlachetniające, które mogą poprawiać właściwości reologiczne oleju bazowego (wiskozatory, depresatory), nadają olejowi nowe własności (detergenty, dyspergatory, inhibitory korozji, dodatki smarnościowe, dodatki przeciwpienne) i chronią sam olej przed niekorzystnymi zmianami (inhibitory utleniania,

dodatki alkaliczne). Dodatki uszlachetniające wprowadzane są najczęściej do oleju w postaci pakietów, będących odpowiednio skomponowaną mieszaniną różnych dodatków wspomagających swoje działanie (efekt synergistyczny). W procesie blendingu, czyli w wyniku mieszania bazy olejowej z dodatkami uszlachetniającymi, otrzymuje się olej smarowy jako końcowy produkt o oczekiwanych właściwościach. Warto zwrócić uwagę, że oleje syntetyczne w porównaniu do olejów mineralnych charakteryzują się większą odpornością na utlenianie, można je stosować w szerszym zakresie temperatur ujemnych i dodatnich (niższe temperatury płynięcia, wyższe temperatury zapłonu), wykazują bardziej płaskie charakterystyki lepkościowo-temperaturowe (większy wskaźnik lepkości), cechują się mniejszym współczynnikiem tarcia, mniejszymi stratami wskutek odparowania i łatwiej ulegają degradacji biologicznej (szczególnie estry kwasów organicznych). Główną wadą olejów syntetycznych, limitującą ich stosowanie, jest wysoki koszt produkcji. Niemniej jednak ze względu na ekstremalne warunki pracy silników lotniczych i w celu zapewnienia niezawodności ich pracy do ich eksploatacji stosuje się głównie oleje syntetyczne [4, 5, 6].

Olej silnikowy podczas jego pracy narażony jest na działanie wysokiej temperatury w obecności tlenu (wprowadzanego wraz z powietrzem atmosferycznym) i katalitycznie oddziałujących metali (z elementów konstrukcyjnych), w wyniku czego ulega stopniowemu utlenieniu. Ponadto podczas pracy silnika olej poddawany jest działaniu mechanicznych sił ścinających oraz zanieczyszczeń. W następstwie tego olej nieuchronnie ulega degradacji w czasie, czemu towarzyszy pogorszenie (w ostateczności utrata) jego właściwości eksploatacyjnych [2, 7]. Badania laboratoryjne właściwości fizykochemicznych oleju podczas jego użytkowania mogą dostarczyć wielu informacji o stanie technicznym zarówno oleju, jak i samego silnika (identyfikacja początkowych uszkodzeń mechanicznych poprzez wykrywanie obecności w oleju stałych zanieczyszczeń metalicznych pochodzących ze zużycia elementów silnika). Monitorowanie właściwości olejów silnikowych podczas ich eksploatacji może wykryć zawczasu nieprawidłowości pracy układu silnikowego i tym samym zapobiec przedwczesnemu zużyciu elementów wyposażenia i awarii całego układu, a co za tym idzie przerwaniu ciągłości pracy urządzenia i kosztownej naprawy. Badania oleju mogą być również wykorzystane do identyfikacji nieodpowiednich lub niewłaściwych procedur konserwacji oraz niesprawnych części lub zespołów wyposażenia. Pokazuje to istotę badań laboratoryjnych i monitorowania właściwości fizykochemicznych olejów smarowych w kontekście zapewnienia niezawodności eksploatacji silników lotniczych.

Jednym z ważnych parametrów wpływających na właściwości eksploatacyjne olejów silnikowych jest zawartość paliwa. W wyniku pracy w silniku olej może zostać zanieczyszczony paliwem, np. w następstwie niepełnego spalania paliwa w silniku, wydłużonej pracy silnika na biegu jałowym, czy uszkodzenia układu wtrysku paliwa. Paliwo obecne w oleju powoduje jego rozcieńczenie, które wraz ze wzrostem zawartości paliwa powoduje stopniowe zmniejszanie lepkości oleju. Obniżanie lepkości aż do punktu krytycznego z punktu widzenia smarowania może doprowadzić do zerwania filmu

smarowego, wystąpienia tarcia granicznego, a nawet tarcia suchego zamiast tarcia płynnego występującego przy prawidłowej pracy oleju. W następstwie dochodzi do wzmożonych procesów zużycia elementów roboczych silnika, co w efekcie końcowym zmniejsza osiągi silnika, skraca czas jego eksploatacji i zagraża bezpieczeństwu eksploatacji (możliwość wystąpienia awarii) [2].

Monitorowanie zawartości paliwa w oleju silnikowym jest istotne do zapewnienia niezawodności pracy silnika. W statkach powietrznych paliwo może się dostać do układu olejowego silnika przez nieszczelności np. w chłodnicy paliwowo-olejowej lub przekładni napędowej silnika. O zanieczyszczeniu oleju silnikowego paliwem można wnioskować pośrednio na podstawie badań innych właściwości fizykochemicznych olejów. Lepkość kinematyczna oleju w następstwie jego pracy (powstawanie produktów utleniania i odparowywanie części lotnych) na ogół stopniowo rośnie. Znaczny spadek lepkości kinematycznej oleju eksploatowanego w odniesieniu do lepkości oleju świeżego (nieeksploatowanego) najczęściej jest spowodowany obecnością zanieczyszczeń inną cieczą eksploatacyjną o lepkości kinematycznej niższej od lepkości oleju, takiej jak paliwo. Tym samym znaczny spadek lepkości kinematycznej podczas eksploatacji oleju może być podstawą identyfikacji zanieczyszczenia oleju paliwem. Badania lepkości kinematycznej eksploatowanych olejów silnikowych wykonuje się najczęściej za pomocą kapilarnych lepkościomierzy [8, 9]. Zanieczyszczenie oleju silnikowego paliwem można również określić na podstawie pomiaru temperatury zapłonu oleju, która jest miarą zawartości w nim lotnych składników. Obecność nawet niewielkiej ilości paliwa w oleju powoduje znaczący spadek temperatury zapłonu oleju. Tym samym duży spadek wartości temperatury zapłonu oleju eksploatowanego względem oleju świeżego (nieeksploatowanego) może wskazywać na zanieczyszczenie oleju paliwem. Temperatura zapłonu olejów silnikowych jest oznaczana zarówno w tyglu otwartym [10], jak i zamkniętym [11]. Wysoka zawartość ołowiu w wynikach badań jest dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia układu paliwem zawierającym ołów (np. benzyna lotnicza). Zawartość pierwiastków (w tym ołowiu) w olejach silnikowych oznacza się najczęściej techniką emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej [12] lub techniką optycznej spektrometrii emisyjnej z wirującą elektrodą dyskową [13].

Należy mieć na uwadze, że powyższe metody oceny zanieczyszczenia oleju paliwem mają charakter jakościowy, pozwalają wnioskować o obecności paliwa w próbce, ale nie pozwalają odpowiedzieć na pytanie, jaka jest jego ilość. Powyższymi metodami można w sposób pośredni wnioskować o zanieczyszczeniu środka smarowego paliwem, niemniej istotne jest określenie poziomu tego zanieczyszczenia w oleju silnikowym. Sam fakt obecności paliwa w eksploatowanym oleju nie musi stwarzać bezpośredniego zagrożenia dla eksploatacji silnika, gdyż jest ona normalnym zjawiskiem w typowych warunkach pracy i niewielka ilość paliwa nie musi negatywnie wpływać na właściwości eksploatacyjne oleju. Jednak nadmierne rozcieńczenie oleju paliwem może prowadzić do obniżenia osiągnięć,

przedwczesnego zużycia lub nagłej awarii silnika. Istnieje zatem potrzeba ilościowego oznaczenia zawartości paliwa w oleju podczas jego pracy, aby móc w pełni określić jego wpływ na zagrożenie eksploatacji silnika.

Ilościową zawartość oleju napędowego lub benzyny w oleju silnikowym wykorzystywanym w technice naziemnej można oznaczyć techniką chromatografii gazowej [14, 15]. Należy jednak wskazać, że zakresy temperatur wrzenia benzyny, oleju napędowego mogą się w pewnym stopniu pokrywać z niektórymi frakcjami olejów silnikowych (szczególnie zawierającymi lekkie frakcje węglowodorowe) lub jego dodatków, przez co wynik oznaczenia może być obciążony błędem. Tym samym metody badań oparte na technice chromatografii gazowej pozwalają na określenie poziomu zawartości paliwa w oleju, a nie na oznaczenie dokładnej jego zawartości [15]. Z tego też powodu zastosowanie tej techniki do oznaczania zawartości paliwa w olejach silnikowych statków powietrznych może nie być właściwe. Istnieje również możliwość oznaczenia zawartości paliwa w oleju techniką destylacji, gdzie destyluje się paliwo z oleju w obecności dużej ilości wody i na podstawie oddestylowanej objętości paliwa określa się jego zawartość w oleju [16]. Oznaczenie to jest proste i łatwe w realizacji, niemniej jednak, podobnie jak w przypadku chromatografii gazowej, zakres temperatur wrzenia frakcji paliwowych może pokrywać się z niektórymi frakcjami olejowymi, co negatywnie wpływa na dokładność metody badania. Ponadto prężność pary wodnej powstającej podczas destylacji ogranicza destylację wyżej wrzących frakcji paliwowych, przez co prowadzi do otrzymywania zaniżonych, niemiarodajnych wyników dla paliw zawierających takie frakcje (np. olej napędowy). Przez to metoda ta nie ma szerokiego zastosowania i w praktyce ogranicza się wyłącznie do oznaczania benzyny w olejach silnikowych niezawierających lekkich frakcji węglowodorowych.

Procentową zawartość paliwa w eksploatowanym oleju można również oznaczyć za pomocą badania oparów paliwa w przestrzeni nad próbką oleju, wykorzystując pomiar akustycznych fal powierzchniowych [17, 18]. Warto zwrócić uwagę, że w odróżnieniu od poprzednich metod badanie oparte na pomiarze akustycznych fal powierzchniowych, oprócz oznaczania zawartości oleju napędowego i benzyny, jest również dedykowane do oznaczania zawartości paliwa do turbinowych silników lotniczych [17]. Technika ta umożliwia oznaczanie jedynie zanieczyszczenia oleju paliwem, nie jest zatem techniką uniwersalną i powszechnie wykorzystywaną w laboratorium. Wymaga zakupu aparatury dedykowanej jedynie do badania tego parametru i nie może być wykorzystywana do badania innych parametrów oleju lub cech innych produktów badanych w laboratorium. Istnieje również możliwość oznaczenia zawartości paliwa w eksploatowanych olejach za pomocą techniki spektroskopii w podczerwieni [19], przy czym technika ta jest szeroko stosowana w laboratoriach i może dostarczać wiele cennych informacji na temat badanego oleju, np. zawartości wody, stopnia utlenienia oleju, zawartości produktów nitrowania,

sadzy, związków siarczanowych (siarczanowych produktów ubocznych), fosforanowych dodatków przeciwzuzyciowych, glikolu (składnika płynów chłodzących), liczby kwasowej.

W ramach niniejszego artykułu przedstawione zostały wyniki zastosowania tej techniki do ilościowego oznaczania zawartości paliwa typu Jet A-1 do turbinowych silników lotniczych w syntetycznych olejach na bazie estrów, szeroko stosowanych w silnikach statków powietrznych Sił Zbrojnych Rzeczypospolitej Polskiej. Ilościowe określenie jednoznacznie określa poziom zawartości paliwa w oleju i umożliwia ocenę stopnia zagrożenia podczas eksploatacji silnika.

W dokumencie ASTM E2412 przywołana jest metoda ilościowego oznaczania zawartości paliwa jedynie w olejach mineralnych. Dla olejów syntetycznych na bazie estrów wskazana jest metoda, która umożliwia jedynie jakościowe stwierdzenie obecności paliwa [19]. Autorzy, w ramach niniejszej pracy, wykazali możliwość zastosowania techniki spektroskopii w podczerwieni do ilościowego oznaczania zawartości paliwa w olejach syntetycznych na bazie estrów.

Otrzymane wyniki uzyskane techniką podczerwieni porównano z wynikami otrzymanymi techniką pomiaru akustycznych fal powierzchniowych.

2. Spektroskopia w podczerwieni w badaniach eksploatowanych olejów smarowych

Metody spektroskopowe polegają na obserwacji oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią. Spektroskopia w podczerwieni należy do grupy absorpcyjnych metod spektroskopowych, którymi bada się absorpcję promieniowania związaną ze wzbudzeniem poziomów oscylacyjnych (drgań) cząsteczek. Miarą absorpcji promieniowania jest bezwymiarowa jednostka zwana absorbancją, którą stanowi logarytm stosunku natężenia promieniowania padającego na próbkę do natężenia promieniowania po przejściu przez próbkę.

Absorbancja wiązki promieniowania przechodzącego przez jednorodny roztwór jest wprost proporcjonalna do ilości (stężenia) substancji absorbującej przy danej długości fali i do grubości warstwy absorbującej (tzw. długość optyczna próbki). Zależność tę wykorzystuje się do zastosowania spektroskopii do ilościowych pomiarów, które przeprowadza się przy stałej długości optycznej próbki, wówczas absorbancja jest funkcją ilości substancji absorbującej.

Spektroskopia w podczerwieni służy do identyfikacji grup funkcyjnych substancji chemicznych. Grupy funkcyjne, a także inne charakterystyczne ugrupowania atomów, zwykle absorbują promieniowanie podczerwone w stosunkowo wąskim obszarze długości fali, niezależnie od budowy reszty cząsteczki. Całkowita interpretacja widma jest trudna, ponieważ w obrębie jednej cząsteczki występuje wiele drgań różnych wiązań. Widmo

zawiera wiele różnych pasm odpowiadających tym drganiom. Identyfikacja związków na podstawie widma w podczerwieni jest możliwa tylko dla czystych chemicznie związków. Natomiast oleje silnikowe są mieszaniną wielu różnych związków chemicznych. Zróżnicowany skład chemiczny matryc olejowych, wynikający z różnych kompozycji baz olejowych i zestawu wprowadzanych do nich dodatków, znajduje odzwierciedlenie w charakterze przebiegu widm w podczerwieni olejów. Obszary drgań wiązań w poszczególnych związkach chemicznych nakładają się w widmie oleju, wprowadzając liczne interferencje spektralne, co utrudnia interpretację i analizę widma oleju, przez co w większości przypadków identyfikacja pojedynczych składników w próbce oleju jest niemożliwa. Stanowi to trudność w bezpośrednim zastosowaniu techniki spektroskopii w podczerwieni w diagnostyce olejów smarowych, porównywaniu widm różnych olejów i opracowaniu uniwersalnej procedury postępowania dla analizy widm wszystkich typów olejów.

Jeśli jednak badany jest tylko jeden, konkretny rodzaj oleju, np. w przypadku monitorowania stanu konkretnego oleju silnikowego podczas jego pracy w danym silniku, wówczas zmienność składu matrycy oleju ogranicza się wyłącznie do zmian wynikających z następstw procesów chemicznych zachodzących podczas eksploatacji olejów. Przy takim podejściu zmiany przebiegu widm są efektem zmian w składzie chemicznym oleju wynikającym z jego eksploatacji. Obserwując zmiany w charakterystycznych pasmach absorpcji widma oleju podczas jego pracy, można monitorować zmiany wybranych właściwości oleju. W przypadku monitorowania zmiany zawartości paliwa wykorzystuje się zróżnicowanie paliw i olejów smarowych ze względu na inne zawartości związków aromatycznych, których w paliwie jest więcej niż w oleju smarowym. Obserwując w widmach zmiany w pasmach absorpcji odpowiedzialnych za występowanie związków aromatycznych można monitorować zmiany zawartości paliwa w oleju. Wzrost zawartości paliwa (związków aromatycznych) w próbce oleju silnikowego powoduje wzrost mierzonej absorpcji w określonym paśmie absorpcji.

W praktyce laboratoryjnej stosuje się technikę spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR – ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy), gdzie spektralne dane pomiarowe przekształcane są do postaci widma za pomocą matematycznej operacji – transformacji Fouriera. Dokument ASTM E2412 podaje wytyczne w zakresie stosowania metody FT-IR do monitorowania właściwości olejów smarowych. Rozróżnia ona dwa rodzaje analiz: bezpośrednią i różnicową [19]. W analizie bezpośredniej wnioskowania dokonuje się na podstawie widma bezpośrednio sporządzonego dla badanej próbki eksploatowanego oleju. W analizie różnicowej wnioskowania dokonuje się na podstawie widma różnicowego, które otrzymuje się przez odjęcie absorpcji widma oleju świeżego (nieeksploatowanego) od absorpcji widma oleju eksploatowanego. W tym procesie odejmuje się wspólne udziały spektralne oleju, pozostawiając sygnały będące obrazem zmian powstałych w wyniku eksploatacji oleju.

Zgodnie z dokumentem ASTM E2412 ilościowe oznaczenie zawartości paliw w eksploatowanym oleju możliwe jest wyłącznie na podstawie analizy różnicowej, jednak ta dedykowana jest jedynie dla mineralnych olejów silnikowych. Ponadto ilościowe oznaczenie przeprowadza się głównie dla zawartości benzyny lub oleju napędowego [19], gdzie w ramach wykonanych badań oznaczano zawartość paliwa typu Jet A-1, które charakteryzuje się innym składem węglowodorowym od powyższych paliw, przez co może dawać inne sygnały spektralne w widmie w podczerwieni. Dla syntetycznego oleju estrowego, jakim był badany w ramach niniejszego artykułu olej, dokument ASTM E2412 przedstawia wyłącznie analizę bezpośrednią, gdzie możliwe jest pośrednie śledzenie zmian zawartości paliwa na podstawie zmian poziomu absorbancji w czasie, jednak bez możliwości ilościowego jego oznaczenia [19].

W ramach wykonanych badań postanowiono wyjść poza wytyczne dokumentu ASTM E2412 i opracowano metodę ilościowego oznaczenia zawartości paliwa typu Jet A-1 w próbkach eksploatowanego syntetycznego oleju estrowego na podstawie analizy bezpośredniej metody FT-IR. Metoda ta opracowana została dla oleju silnikowego wykorzystywanego w silnikach statków powietrznych, gdzie nadzorowanie stanu urządzenia odgrywa kluczową rolę i przekłada się na bezpieczeństwo użytkowania i niezawodność wykorzystywanego sprzętu.

2.1. Metoda badania

Badania metodą FT-IR wykonano za pomocą spektrometru podczerwieni Nicolet iS10 z kuwetą ZnSe. W metodzie wykorzystano następujące parametry badania: rozdzielczość widmowa: 4 cm^{-1} ; odstęp danych spektralnych: 2 cm^{-1} ; ilość skanów na widmo: 32; apodyzacja: trójkątna; zakres skanowania: $4000\text{ do }550\text{ cm}^{-1}$; format widma: absorbancja jako funkcja liczby falowej. Parametry badania dobrano zgodnie z wytycznymi dokumentu ASTM D7418-12(2019) [20].

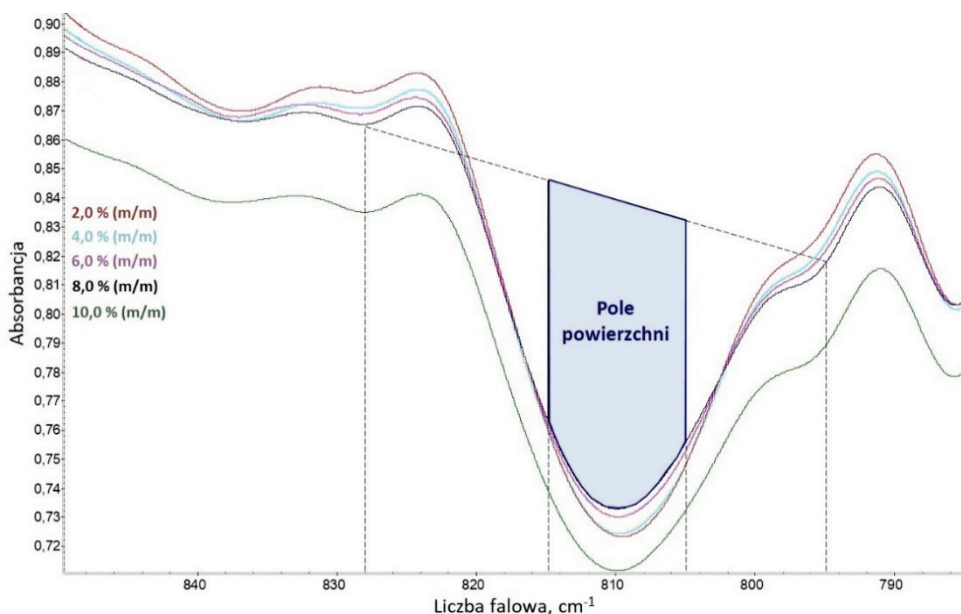
Zmiany w warunkach atmosferycznych, takich jak wilgotność i temperatura, mogą wpływać na przebieg widma w podczerwieni. Szczególnie istotnym czynnikiem wpływającym na jakość otrzymywanego widma jest wilgotność, gdyż para wodna zawarta w powietrzu jest silnym pochłaniaczem promieniowania podczerwonego i będzie interferować z widmem badanego oleju, zaburzając prawidłowy odczyt. Mając na uwadze powyższe, widma badanych próbek były korygowane o widma tła. Ostatnio sporządzone widmo tła było odejmowane od widma badanej próbki oleju. Widma tła sporządzano na tyle często, by zmieniające się warunki otoczenia nie miały znaczącego wpływu na wyniki badania próbek. Widma tła sporządzano przed rozpoczęciem badań próbek olejów i co każde kolejne (30–120) minut. Widmo tła sporządzano dla powietrza bez obecności kuwety pomiarowej w komorze spektrometru.

Pomiary były wykonywane dla długości optycznej próbki w zakresie (0,080–0,120) mm, gdyż stosowanie dla próbek olejów silnikowych wartości spoza tego zakresu może skutkować słabą czułością lub nieliniowością odpowiedzi detektora (zbyt mały lub zbyt duży poziom mierzonej absorbancji). W celu możliwości porównywania wyników badań wszystkie wyniki zostały sprowadzone (znormalizowane) do długości optycznej próbki 0,100 mm. W tym celu pomnożono wszystkie punkty danych widma przez współczynnik korekcji długości ścieżki optycznej, który wyznaczono na podstawie pomiaru prążków interferencyjnych w widmie pustej kuwety.

Kuweta używana do pomiarów była starannie przemywana cykloheksanem przed badaniem każdej próbki oleju, aby zapobiec obecności zanieczyszczeń lub pozostałości poprzedniej próbki. Następnie kuwetę osuszano w strumieniu powietrza i przemywano porcją następną próbką w celu usunięcia ewentualnej pozostałości rozpuszczalnika. Na bieżąco analizowano sporządzane widma próbek w celu sprawdzenia, czy cęła kuwety została w całości wypełniona próbka i nie przedostał się do niej pęcherz powietrza, który wpływałby na poziom absorbancji widma.

3. Wyniki badań

W pierwszym etapie badań sporządzono wagowo próbki o znanej zawartości paliwa. W tym celu do kolejnych porcji nieeksploatowanego syntetycznego oleju estrowego (niezawierającego paliwa) dodano coraz większe ilości paliwa typu Jet A-1 i na podstawie zmiany masy oleju określono procentową zawartość paliwa w tych próbkach, która wyniosła odpowiednio: 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 % (m/m). Dla tak otrzymanych próbek wzorcowych sporządzono widma, na podstawie których wyznaczono pola powierzchni z obszaru (815–805) cm^{-1} przy dwupunktowej linii bazowej w punktach 828 cm^{-1} i 795 cm^{-1} . Obszar ten jest wskazany w dokumencie ASTM E2412 jako charakterystyczny dla węglowodorów aromatycznych mogących występować w znaczącej ilości w paliwie Jet A-1 [19]. Na rys. 1 przedstawiono fragmenty otrzymanych widm związane z pomiarem zawartości paliwa oraz wizualizację wyznaczania pola powierzchni na przykładzie próbki oleju z zawartością paliwa na poziomie 8,0% (m/m).



Rys. 1. Fragment widm próbek wzorcowych o różnej zawartości paliwa lotniczego (widma skorygowane do wspólnej skali)

Otrzymane pola powierzchni przeliczono zgodnie z wytycznymi dokumentu ASTM E2412 [19] według poniższego równania (1). To działanie matematyczne ma na celu zmienić znak wartości z ujemnego na dodatni i zwiększyć rząd wielkości wartości pola powierzchni. Wartość przeliczonego pola powierzchni rośnie proporcjonalnie (liniowo) wraz ze wzrostem zawartości paliwa w oleju.

$$A' = (A + 2) \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:

A' – przeliczone pole powierzchni;

A – pole powierzchni wyznaczone z widma.

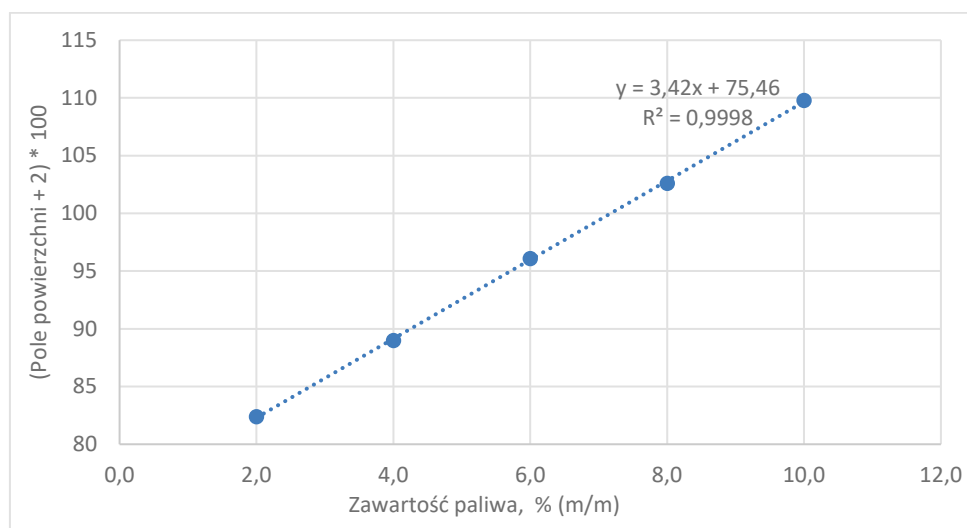
Przeliczone pola powierzchni (tabela 1) wykorzystano następnie do sporządzenia krzywej wzorcowej mającej posłużyć do oznaczania zawartości paliwa lotniczego w próbkach eksploatowanych olejów. W tym celu wyznaczono regresję liniową, gdzie jako zmienną niezależną przyjęto zawartość paliwa w oleju, a jako zmienną zależną przyjęto wartości przeliczonego pola powierzchni (rys. 2). Otrzymany współczynnik determinacji $R^2 = 0,9998$ wskazuje na ścisłą korelację pomiędzy zawartością paliwa lotniczego typu Jet

A-1 w syntetycznym oleju silnikowym na bazie estrów a przeliczonym polem powierzchni widma w podczerwieni oleju (w zakresie zastosowanym do analizy).

Tabela 1

Dane wykorzystane do sporządzenia krzywej wzorcowej zawartości paliwa w oleju

L.p.	Zawartość paliwa lotniczego % (m/m)	A Pole powierzchni	A' (Pole powierzchni + 2) · 100
1	2,0	-1,176	82,4
2	4,0	-1,110	89,0
3	6,0	-1,039	96,1
4	8,0	-0,974	102,6
5	10,0	-0,902	109,8



Rys. 2. Krzywa wzorcową do oznaczania zawartości paliwa lotniczego w oleju techniką FT-IR (kuweta ZnSe)

W następnym etapie badań zastosowano wyznaczoną krzywą wzorcową do oznaczenia zawartości paliwa typu Jet A-1 w czterech próbkach olejów syntetycznych na bazie estrów eksploatowanych w silnikach statków powietrznych Sił Zbrojnych RP. W sposób analogiczny do próbek wzorcowych sporządzono widma próbek eksploatowanych olejów, wyznaczono pola powierzchni w widmie i dokonano ich przeliczenia. Na podstawie równania regresji krzywej wzorcowej wyznaczono zawartość paliwa w badanych próbkach olejów. Otrzymane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi metodą ASTM D8004

wykorzystującą pomiar akustycznych fal powierzchniowych i zestawiono w tabeli 2. Bezwzględna różnica wyników jest niższa od powtarzalności metody ASTM D8004 [17], co wskazuje na zgodność porównywanych wyników – wyniki otrzymywane metodą FT-IR mieszczą się w przyjętej do oceny precyzji metody referencyjnej ASTM D8004 i tym samym zapewniają spójne z nią wyniki.

Tabela 2

Porównanie wyników zawartości paliwa uzyskanych metodą FT-IR oraz ASTM D8004 (wszystkie wartości podano w % (m/m))

L.p.	Zawartość paliwa (FT-IR)	Zawartość paliwa (ASTM D8004)	Moduł różnicy wyników, $ \Delta $	Powtarzalność, r (ASTM D8004)	Ocena, $ \Delta \leq r$
1	0,8	0,6	0,2	0,4	pozytywna
2	2,1	1,8	0,3	0,7	pozytywna
3	3,1	2,8	0,3	0,9	pozytywna
4	5,0	4,4	0,6	1,2	pozytywna

4. Podsumowanie

W czasie eksploatacji oleje silnikowe narażone są na działanie różnych czynników (np. temperatura, powietrze, obecność stopów metali itp.) prowadzących do stopniowej degradacji oleju, co w konsekwencji prowadzi do utraty jego właściwości eksploatacyjnych. Monitorowanie właściwości fizykochemicznych olejów w trakcie eksploatacji silnika stanowi cenne źródło informacji na temat stanu układu silnika, w którym dany olej pracuje. Metody laboratoryjne służące do oceny właściwości fizykochemicznych olejów są czasochłonne, złożone, wymagają wiele sprzętu laboratoryjnego i odczynników oraz zastosowania dużej ilości próbki do badań. Zastosowanie techniki spektroskopii w podczerwieni do oceny stopnia zużycia oleju silnikowego w miarę jego eksploatacji stanowi konkurencyjną alternatywę dla typowych badań laboratoryjnych przez zmniejszenie nakładów pracy i szybsze pozyskanie informacji użytecznych do oceny stanu eksploatowanego środka smarowego, gdyż na podstawie widma w podczerwieni można wnioskować o wielu właściwościach oleju jednocześnie, np. zawartości wody, stopnia utlenienia oleju, zawartości produktów nitrowania, sadzy, związków siarczanowych (siarczanowych produktów ubocznych), fosforanowych dodatków przeciwzużyciowych, glikolu (składnika płynów chłodzących), liczbie kwasowej. Ponadto technika IR znajduje szerokie zastosowanie w laboratoriach

w odróżnieniu od technik dedykowanych badaniu jednego parametru, np. techniki wykorzystującej pomiar akustycznych fal powierzchniowych.

Otrzymane wyniki badań wskazują, że technika spektroskopii w podczerwieni może być wykorzystywana do ilościowego oznaczania zawartości paliwa typu Jet A-1 w syntetycznych olejach na bazie estrów, eksploatowanych w silnikach lotniczych. Powszechnie wykorzystywane metody bazujące na technice spektroskopii w podczerwieni umożliwiają ilościowe oznaczenie tego parametru jedynie w olejach mineralnych lub też pozwalają na jakościowe wykrycie paliwa w układzie smarowania, nie zaś określenie dokładnej jego ilości i ocenę, czy stanowi ona zagrożenie w dalszej eksploatacji statku powietrznego. Na podstawie opracowanej metody można ilościowo oznaczyć zawartość paliwa typu Jet A-1, w odróżnieniu od znanych metod ilościowego oznaczenia benzyny lub oleju napędowego. Uzyskane wyniki są zgodne z wynikami otrzymanymi metodą wykorzystującą pomiar akustycznych fal powierzchniowych.

Należy zastrzec, że przedstawiona w artykule krzywa wzorcowa nie może być stosowana do oznaczania zawartości dowolnego paliwa w dowolnym oleju silnikowym, gdyż jest wypadkową wielu czynników wpływających na wartość i różnice mierzonej absorbancji: matrycy oleju, rodzaju paliwa, stosowanej aparatury (w tym rodzaju kuwety) i innych warunków wewnątrzlaboratoryjnych. Należy zauważyć, że paliwo Jet A-1 wytworzone w różnych procesach technologicznych może charakteryzować się odmiennym składem chemicznym, zatem niezbędna jest dalsza weryfikacja metody pod kątem możliwości jej zastosowania do oznaczania paliw lotniczych pochodzących od różnych producentów. Ponadto dopuszczenie komponentów syntetycznych w ilości nawet do 50% (V/V) w paliwie konwencjonalnym do zasilania silników lotniczych [21] może również wpływać na skład paliwa, wobec tego należy kontynuować prace pod kątem przydatności opracowanej metody do oznaczania w olejach smarowych zawartości paliwa z komponentami syntetycznymi. Oleje silnikowe syntetyczne mogą również różnić się rodzajem zastosowanej bazy oraz składem dodatków, wobec tego dana metoda może być przydatna do oznaczania paliwa Jet A-1 w określonym oleju dostarczonym od danego producenta. Monitorowanie ilości paliwa w oleju o zbliżonym składzie i właściwościach, wyprodukowanego w innej technologii i przez innego producenta, może wymagać zweryfikowania opracowanej metody. Zatem zastosowanie przedstawionej w niniejszym artykule metody oznaczania zawartości paliwa w próbkach eksploatowanych olejów wymaga sporządzenia własnej krzywej wzorcowej, gdzie próbki wzorcowe powinny być przygotowane z wykorzystaniem nieeksploatowanego oleju silnikowego i paliwa, jakie jest stosowane w danym silniku, dla którego chce się prowadzić monitorowanie zawartości paliwa w oleju. Badania próbek wzorcowych do sporządzenia krzywej wzorcowej i próbek eksploatowanych olejów powinny być wykonywane na tym samym aparacie, z zastosowaniem tej samej kuwety, a wartości mierzonej absorbancji powinny być skorygowane o widmo tła i sprowadzone (znormalizowane) do długości optycznej próbki

0,100 mm, w celu minimalizacji czynników mogących wpływać na różnice pomiaru absorpcji, a tym samym błąd pomiaru.

5. Literatura

1. K. Górską, W. Górski, *Materiały pędne i smary [Fuels and lubricants]*, Chapter 3, pages 406-512, Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 1986.
2. W. Urzędowska, Z. Stępień, „Wybrane zagadnienia dotyczące zmian właściwości silnikowego oleju smarowego w eksploatacji” [„Selected issues concerning the changes of engine lubrication oil properties during exploitation”], *Nafta – Gaz*, No. 12/2012, pages 1102-1110, 2012.
3. M. Skolniak, A. Turlej, „Kluczowe właściwości fizykochemiczne olejów smarowych do zastosowań lotniczych i ich znaczenie dla bezpieczeństwa lotów” [„Critical physicochemical properties of lubricating oils for aviation applications and their significance in terms of flight safety”]. *Journal of KONBiN*, Iss. 48, 2018. DOI: 10.2478/jok-2018-0054.
4. J.C.J. Bart, E. Gucciardi, S. Cavallaro, *Biolubricants – Science and Technology*, Chapter 3, pages 24-73. Woodhead Publishing, 2013.
5. G. Stachowiak, A. Batchelor, *Engineering Tribology*, Fourth Edition, Chapter 3, Pages 51-104. Butterworth-Heinemann, 2014.
6. W. Zwierzycki, *Oleje smarowe – dobór i użytkowanie [Lubricating oils – selection and use]*, Chapters 2-4, pages 9-59. Gorlice: Rafineria Nafty „Glimar”, Radom: Instytut Technologii Eksploatacji, 1998.
7. M. Kastelik, „Monitoring stanu oleju silnikowego a prognozowanie stanu maszyn” [“Engine oil condition monitoring vs. machine condition predicting”], In *Studies & Proceedings of Polish Association for Knowledge Management*, Vol. 46, pages 131–145, 2011.
8. Standard ASTM D445-21e2, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM International, 2022.
9. Standard ASTM D7279-20, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids by Automated Houillon Viscometer. ASTM International, 2020.
10. Standard ASTM D92-18, Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. ASTM International, 2018.
11. Standard ASTM D93-20, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. ASTM International, 2020.

12. Standard ASTM D5185-18, Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). ASTM International, 2018.
13. Standard ASTM D6595-22, Standard Test Method for Determination of Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils or Used Hydraulic Fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry. ASTM International, 2022.
14. Standard ASTM D3524-14(2020), Standard Test Method for Diesel Fuel Diluent in Used Diesel Engine Oils by Gas Chromatography. ASTM International, 2020.
15. Standard ASTM D7593-14, Standard Test Method for Determination of Fuel Dilution for In-Service Engine Oils by Gas Chromatography. ASTM International, 2014.
16. Standard PN-C-04083:1952, Przetwory naftowe – Oznaczanie zawartości paliwa w olejach karterowych silników z zapłonem iskrowym [Petroleum products - Determination of fuel content in crankcase oils of spark-ignition engines]. Polski Komitet Normalizacyjny, 1952.
17. Standard ASTM D8004-15, Standard Test Method for Fuel Dilution of In-Service Lubricants Using Surface Acoustic Wave Sensing. ASTM International, 2015.
18. Technical Manual, Joint Oil Analysis Program Manual, Volume II, Spectrometric and Physical Test Laboratory Operating Requirements and Procedures, 15 March 2021, Change 1 – 15 June 2022. JOAP, 2022.
19. Standard ASTM E2412-10(2018), Standard Practice for Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry. ASTM International, 2018.
20. Standard ASTM D7418-12(2019), Standard Practice for Set-Up and Operation of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometers for In-Service Oil Condition Monitoring. ASTM International, 2019.
21. Standard ASTM D 7566-22a Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. ASTM International, 2022.