

Jarosław MOLEND^{*}, Milena BRZÓZEK^{**}

**BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM CIĄGŁEGO
POMIARU KONSYSTENCJI DO IDENTYFIKACJI
EFEKTU RELAKSACJI NAPRĘŻEŃ
W MIKROSTRUKTURZE SMARÓW
PLASTYCZNYCH**

**STUDY ON THE USE OF CONTINUOUS MEASUREMENT
OF CONSISTENCY TO IDENTIFY THE STRESS
RELAXATION EFFECT IN THE MICROSTRUCTURE
OF GREASES**

Słowa kluczowe:

smary plastyczne, struktura zagęszczacza, pomiar konsystencji, krzywa penetracji, relaksacja naprężeń

Key words:

greases, structure of the thickener, measurement of consistency penetration curve, stress relaxation

^{*} Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (48) 364-42-41, fax (48) 36-447-65

^{**} Politechnika Radomska, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Radom, ul. Chrobrego 27.

Streszczenie

W artykule krótko omówiono budowę smarów plastycznych i wskazano na szczególnie wpływ oddziaływań międzymolekularnych na stabilność mikrostruktury kompozycji smarowej. Zaproponowano modyfikację dotychczasowej normatywnej procedury pomiaru konsystencji smarów plastycznych, polegającą na wprowadzeniu ciągłej rejestracji wartości penetracji badanego produktu z zastosowaniem techniki triangulacji laserowej. Rezultatem takiego pomiaru jest krzywa penetracji przedstawiająca zmiany wartości liczby penetracji w czasie badania. Przeprowadzone wstępne testy wskazują, że modyfikacja taka umożliwi obserwację stabilności mikrostruktury smaru podczas działania na nią naprężeń, związanych z zagłębianiem się stożka pomiarowego. Artykuł zawiera analizę obserwowanych fluktuacji krzywych penetracji, które mogą być efektem relaksacji naprężeń w strukturze smarów plastycznych. Podjęto także próbę określenia średnich czasów oraz wartości efektów relaksacyjnych dla smarów plastycznych. Stwierdzono, iż zastosowanie ciągłej rejestracji położenia stożka pomiarowego pozwala na rozszerzenie informatywności uzyskiwanych wyników pomiaru penetracji.

WPROWADZENIE

Smary plastyczne pod względem fizykochemicznym są dyspersjami stałych zagęszczaczy w fazie ciekłej, którą stanowi olej bazowy. Zagęszczacz, poprzez wiązania fizykochemiczne, tworzy elastyczną, przestrzenną strukturę sieciową pozwalającą na zokludowanie oleju, nadając smarowi wymaganą konsystencję oraz specyficzne właściwości fizykochemiczne, w tym reologiczne, do których zalicza się m.in. zdolność do tiksotropii, pełzania, a także relaksacji naprężeń w strukturze smarów.

Jednym z głównych parametrów opisujących jakość smaru jest konsystencja, określana jako stopień zagęszczenia produktu, wynikający z oddziaływań międzycząsteczkowych i międzyfazowych użytej bazy olejowej oraz zagęszczacza. Parametr ten opisuje właściwości reologiczne smarów oraz obejmuje kompleksowo zależność pomiędzy oddziaływaniami fizykochemicznymi składników smaru a stabilnością jego mikrostruktury [L. 1, 2]. Na podstawie pomiaru konsystencji opracowano także obowiązującą, międzynarodową klasyfikację smarów plastycznych wg NLGI. Klasyfikacja ta wyróżnia 9 klas konsystencji smarów, począw-

szy od płynnych przez półpłynne i twarde, kończąc na twardych smarach brykietowych.

Dotychczasowa procedura pomiarowa określania konsystencji smarów plastycznych, opisana normą PN-C-04133:1988 „*Pomiar penetracji smarów plastycznych i petrolatum penetrometrem ze stożkiem*”, polega na zmierzeniu głębokości, na jaką w badanym smarze zanurzy się w ciągu 5 sekund znormalizowany stożek o określonej masie, pod działaniem siły ciężkości. Wartość tego zanurzenia wyrażana jest za pomocą liczby penetracji stanowiącej 0,1 milimetra. Jednak tak ustalone warunki wykonania testu nie pozwalają na obserwację dynamicznych zmian właściwości fizykochemicznych smaru podczas penetracji, co dałoby informację m.in. o upłynnieniu produktu lub występowaniu efektu relaksacji naprężeń. Wydaje się, iż modyfikacja metody badawczej poprzez zastosowanie ciągłej rejestracji zagłębiania się stożka w smarze pozwoliłaby na znaczne rozszerzenie informatywności badań konsystencji [L. 3]. W związku z powyższym celem przeprowadzonego eksperymentu była ocena przydatności ciągłego pomiaru konsystencji smarów plastycznych do identyfikacji dynamicznych zmian mikrostrukturalnych w kompozycji smarowej poprzez analizę fluktuacji obserwowanych na rejestrowanych krzywych penetracji smarów plastycznych.

METODYKA I OBIEKTY BADAŃ

Badania konsystencji smarów przeprowadzono z wykorzystaniem penetrometru laserowego PL – 10 DC produkcji ITeE – PIB w Radomiu. Innowacyjnym rozwiązaniem jest możliwość ciągłej rejestracji i bieżącej obserwacji dynamicznych zmian wartości zanurzenia stożka pomiarowego. Pozwala ona na precyzyjny pomiar liczby penetracji wg wybranej metodyki, zakładającej pomiar przemieszczenia liniowego stożka penetracyjnego w badanej próbce.

Ciągła obserwacja zmian zagłębienia stożka (z rozdzielczością 50 μm) jest możliwa dzięki zastosowaniu w omawianym urządzeniu techniki triangulacji laserowej oraz możliwości transferu danych do komputera, wyposażonego w opracowane w ITeE – PIB specjalne oprogramowanie [L. 4, 5]. Podczas pomiarów rejestrowano krzywe penetracji, czyli zależności liczby penetracji od czasu pomiaru, w zakresie od 0 do 5 sekund. Prezentowane wyniki penetracji odnoszą się do próbek niepoddawanych uprzednio procesowi ugniatania. Pomiarzy wykonano

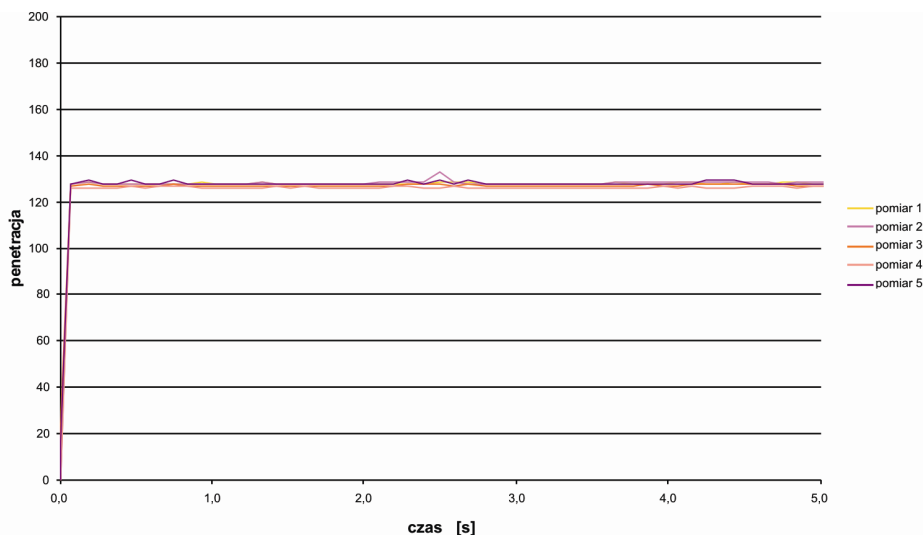
z użyciem stożków i naczyń do badań w skali $\frac{1}{2}$, których wymiary określa norma PN-C-04133:1988 „Pomiar penetracji smarów plastycznych i petrolatum penetrometrem ze stożkiem”.

Obiektami badań były kompozycje smarowe, sporządzone z wykorzystaniem mineralnej oraz roślinnej bazy olejowej. W charakterze bazy mineralnej zastosowano nietoksyczny biały olej parafinowy, natomiast jako bazy roślinnej użyto oleju rzepakowego. Do zagęszczania stosowanych smarów plastycznych wybrano dwa typy modyfikowanej krzemionki jako nanozagęszczaczy nieorganicznych oraz stearynian i adypinian litu w charakterze mydlanych zagęszczaczy organicznych. Badane smary nie zawierały dodatków uszlachetniających, a ilościowy udział zagęszczacza w kompozycjach został ustalony eksperymentalnie na poziomie zapewniającym otrzymanie produktów finalnych o klasach konsystencji 0–4. Otrzymane kompozycje smarowe oznaczono symbolami KnP (smar na bazie oleju parafinowego, zagęszczany krzemionką o średnich rozmiarach ziaren wynoszących 7 nm), KmP (smar na bazie oleju parafinowego, zagęszczany krzemionką o średnich rozmiarach ziaren, wynoszących 16 nm), ASP (smar na bazie oleju parafinowego, zagęszczany adypinianem i stearynianem litu), SLP (smar sporządzony na bazie oleju parafinowego, zagęszczany stearynianem litu), ASR (smar sporządzony na bazie oleju rzepakowego, zagęszczany adypinianem i stearynianem litu) i SLR (smar na bazie oleju rzepakowego, zagęszczany stearynianem litu).

Podczas analizy zjawisk zachodzących w smarach plastycznych wykorzystano komputerowo wygenerowane (z pomocą programu HyperChem) modele struktur cząsteczkowych zastosowanych zagęszczaczy, które pozwoliły na określenie rozkładu potencjału elektrostatycznego w zoptymalizowanej strukturze cząsteczki. Optymalizację struktury przestrzennej cząsteczek zagęszczaczy organicznych przeprowadzono wykorzystując algorytm Polak-Riebiere.

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wyniki przeprowadzonych badań dynamicznych zmian konsystencji smaru KnP w trakcie pomiaru penetracyjnego przedstawia **Rys. 1**. Na wykresie umieszczono pięć krzywych penetracji będących rezultatami kolejno przeprowadzanych oznaczeń konsystencji smaru KnP z wykorzystaniem ciągłej rejestracji zmian zagłębienia się stożka pomiarowego.

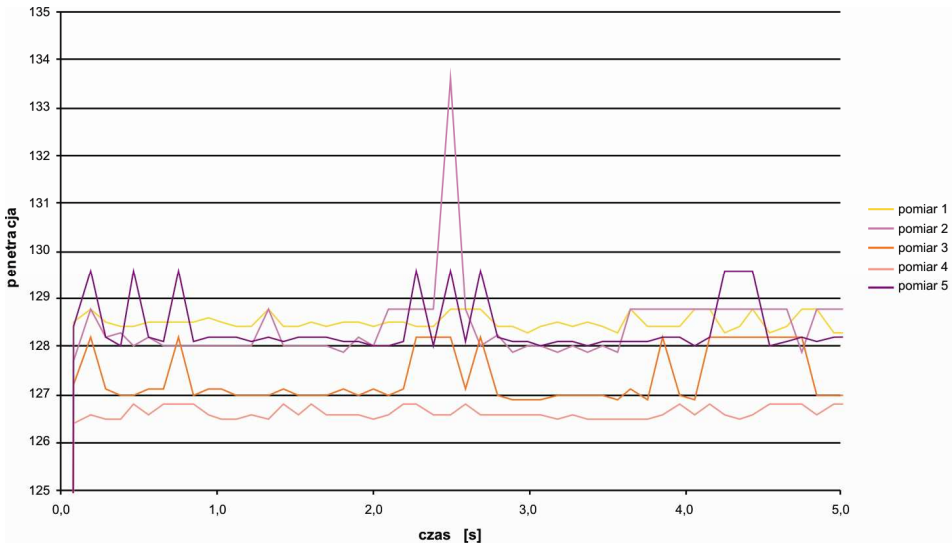


Rys. 1. Krzywe penetracji dla smaru KnP

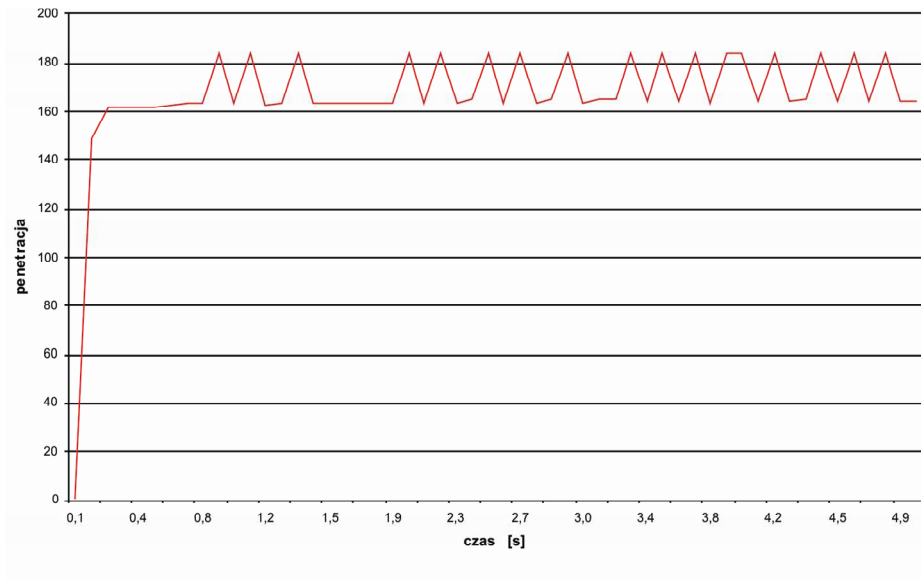
Fig. 1. Penetration curves for the KnP grease

Zarejestrowane przebiegi krzywych penetracji dla smaru KnP mogą świadczyć o znacznej stabilności struktury tego smaru. Składa się na to przede wszystkim fakt, że już po upływie zaledwie 0,1 s wartość penetracji tego smaru ustala się na pewnym poziomie i nie ulega ona większym zmianom aż do zakończenia pomiaru, a obserwowane fluktuacje krzywych są nieznaczne. Szczegółową charakterystykę przeprowadzono, analizując krzywe penetracji w zakresie od 125 do 135 jednostek (**Rys. 2**).

Zagadnieniem, któremu należy poświęcić nieco więcej uwagi są pojawiające się fluktuacje rejestrowanych krzywych penetracji, gdyż jak widać na **Rys. 2** nie są one przypadkowe, lecz ich przebiegi w większości przypadków występują w podobnych okresach czasowych. Z tego też względu do omawiania pozostałych wyników wybrano po jednej typowej krzywej reprezentującej serię pomiarowe. Rezultaty ciągłego pomiaru konsystencji dla smaru KmP przedstawia **Rys. 3**.

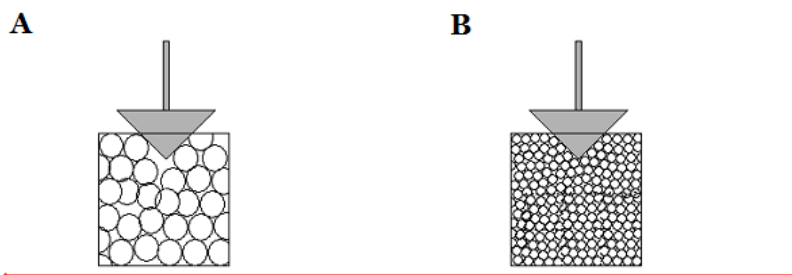


Rys. 2. Krzywe penetracji dla smaru KnP (powiększenie)
Fig. 2. Penetration curves for the KnP grease (enlargement)



Rys. 3. Krzywa penetracji dla smaru KmP
Fig. 3. Penetration curves for the KmP grease

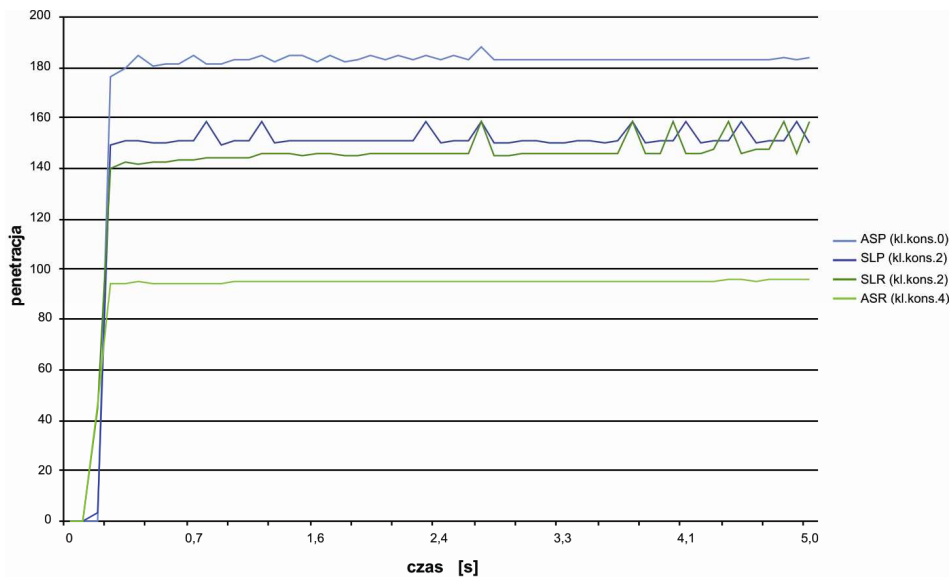
Przedstawiona krzywa penetracji wykazuje liczne fluktuacje, które osiągają wyraźnie większe wartości liczby penetracji (ok. 20 jednostek) niż obserwowane dla smarów KnP zagęszczonych krzemionką o mniejszych rozmiarach ziaren, dla których obserwowane są (**Rys. 2**) fluktuacje rzędu kilku jednostek. Obserwowane fluktuacje krzywej penetracji mogą być następstwem relaksacji naprężeń w strukturze smaru podczas oddziaływania na nią siły ciężkości stożka pomiarowego. W trakcie pomiaru następuje bowiem szybka interakcja między opadającym stożkiem penetracyjnym a smarem. Stożek, opadając, powoduje rozsuniecie się cząsteczek zagęszczacza na skutek osłabienia powiązań międzycząsteczkowych w tym miejscu. Dodatkowym efektem tego procesu jest powstawanie miejscowych luk w strukturze smaru w pobliżu stożka. Stożek zagłębia się w tak powstałą lukę struktury, lecz po krótkim czasie, rzędu ułamków sekundy, na skutek odbudowywania się części wiązań międzycząsteczkowych w smarze luka zostaje zniwelowana, a stożek powraca do bazowej wartości zanurzenia w smarze. Czas potrzebny na regenerację mikrostruktury smaru, czyli czas chwilowej zwiększonej wartości penetracji określany jest w niniejszej pracy mianem czasu relaksacji naprężeń struktury smarów. Opisane zjawisko relaksacji poglądowo przedstawiono na **Rys. 4**. Na schemacie tym zastosowano daleko idące uproszczenia polegające m.in. na przedstawieniu cząsteczek modyfikowanej krzemionki w postaci form kulistych oraz na zachowaniu jedynie przybliżonych różnic w wielkości ziaren.



Rys. 4. Schemat interakcji stożek – zagęszczacz, zachodzącej podczas pomiaru penetracji smaru: A) smar zagęszczony krzemionką o średniej wielkości ziaren wynoszącej 16 nm, B) smar zagęszczony krzemionką o średniej wielkości ziaren wynoszącej 7 nm

Fig. 4. Diagram of interaction between cone and thickener, occurring during the measurement of grease penetration: A) grease thickened with silica about an average particle size of 16 nm, B) grease thickened with silica about an average particle size of 7 nm

Innym rodzajem zagęszczaczy, często stosowanych w technologiach wytwarzania smarów plastycznych są sole litowe wyższych kwasów tłuszczowych (mydła). W związku z powyższym sprawdzono również wpływ budowy chemicznej tego typu zagęszczaczy na przebieg krzywych penetracji. **Rysunek 5** przedstawia zestawienie wyników ciągłego pomiaru konsystencji testowanych smarów, zagęszczanych mydłami.

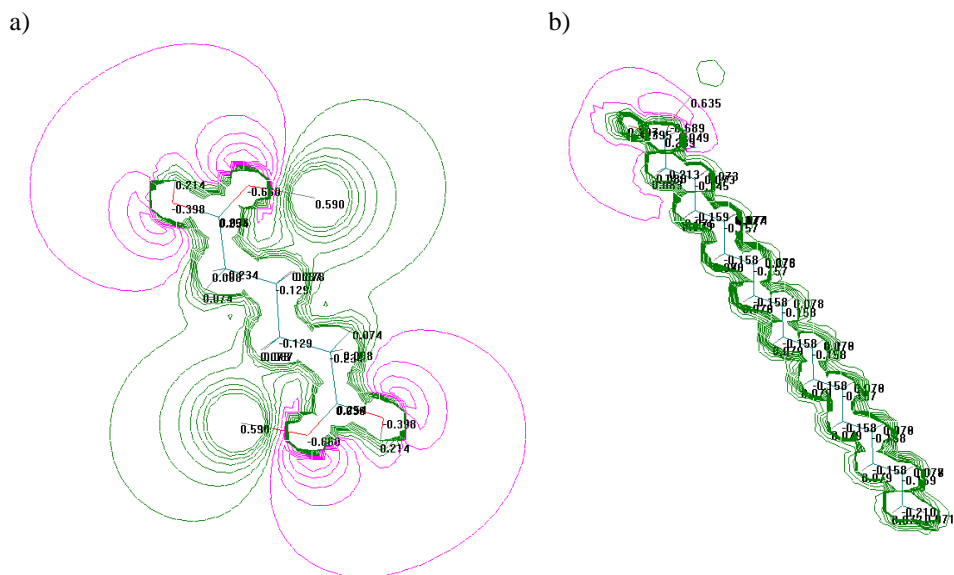


Rys. 5. Krzywe penetracji dla smarów z zagęszczaczami mydlanymi

Fig. 5. Penetration curves for lubricants with soap thickeners

Analiza powyższych krzywych pozwala na zidentyfikowanie charakterystycznych przebiegów krzywych penetracyjnych, odzwierciedlających zależność efektów relaksacyjnych od składu chemicznego danej kompozycji. Wyraźną zależnością jest związek między rodzajem zastosowanego zagęszczacza, a występowaniem efektu relaksacji naprężeń w danej kompozycji smarowej. Smary zagęszczane mieszaniną dwóch mydeł, tj. adypinianu i stearynianu litu (ASP i ASR) w ilościach pozwalających na uzyskanie smarów o drugiej klasie konsystencji wykazują znacznie mniejsze skłonności do deformacji ich struktury, a tym samym do występowania relaksacji naprężeń w trakcie pomiaru niż smary zagęszczane samym stearynianem litu (SLP i SLR). Przyczyną tego faktu są różnice

w oddziaływaniach międzycząsteczkowych obu typów zagęszczaczy, co jednoznacznie wynika z analizy modeli rozkładu ładunków elektrostatycznych wokół atomów, tworzących cząsteczki rozważanych zagęszczaczy. Wygenerowane, za pomocą programu HyperChem modele przedstawiono na **Rys. 6**. Pozwalają one na zobrazowanie obszarów zarówno o ładunku dodatnim, jak i ujemnym, wraz z określeniem ich wartości.



Rys. 6. Modele rozkładu potencjału elektrostatycznego w cząsteczkach: a) adypinianu litu, b) stearynianu litu

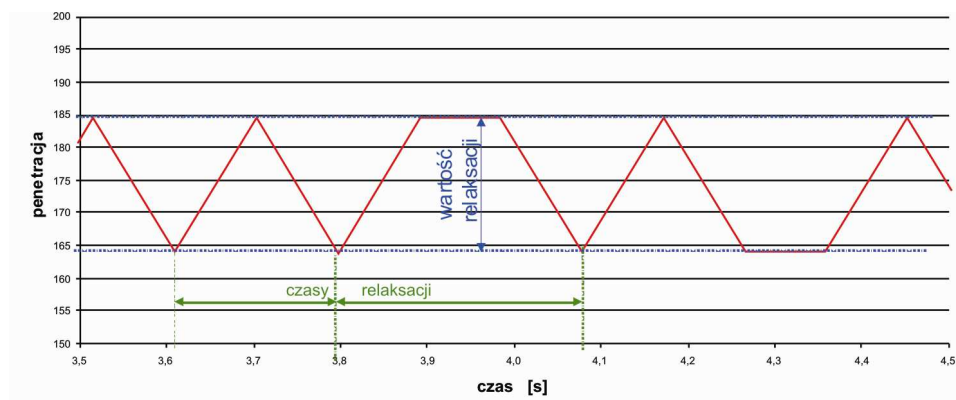
Fig. 6. Models of the electrostatic potential distribution in molecules: a) lithium adipate, b) lithium stearate

Przedstawione w postaci graficznej modele wskazują, iż w cząsteczce zagęszczacza adypinianowego rozmieszczenie ładunków elektrostatycznych pozwala na tworzenie liczniejszych i bardziej rozbudowanych przestrzennie powiązań elektrostatycznych z innymi cząsteczkami, niż może mieć to miejsce w przypadku stearynianu litu. Oddziaływania międzycząsteczkowe w smarach plastycznych to przede wszystkim oddziaływania typu Van der Waalsa. Wśród nich największą rolę odgrywają siły orientacyjne Kessona, gdyż są to oddziaływania między cząsteczkami

dipolowymi, a takie posiada większość zagęszczaczy organicznych stosowanych do produkcji smarów plastycznych [L. 6]. Możliwość tworzenia powiązań między różnoimiennie naładowanymi dipolami (jakimi w tym przypadku są cząsteczki zarówno adypinianu, jak i stearynianu litu) ma więc decydujący wpływ na wytrzymałość struktury smaru podczas działania na nią sił odkształcających. Fakt, że cząsteczka adypinianu może oddziaływać elektrostatycznie z większą liczbą dodatnich dipoli innych cząsteczek sprawia, że smar zawierający dodatek tego zagęszczacza wytworzy stabilniejszą strukturę niż smar zagęszczany samym stearynianem litu.

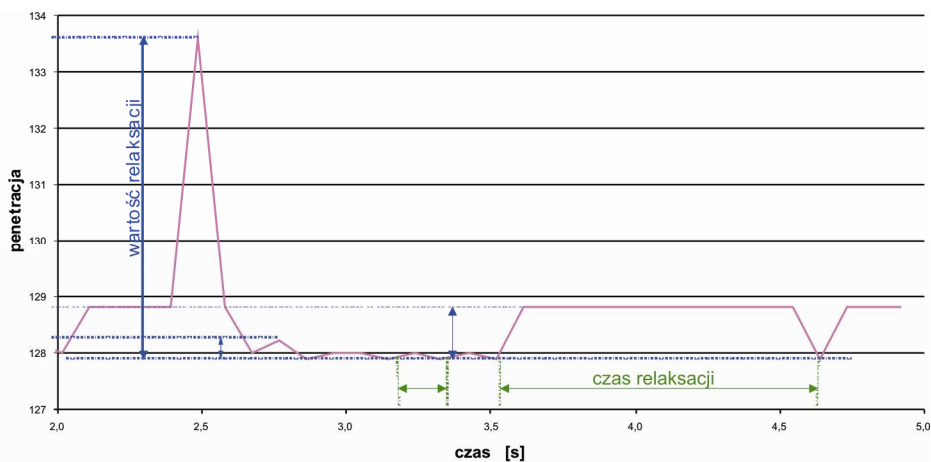
Na podstawie porównania uzyskanych wyników podjęto próbę określenia amplitudy oraz czasów relaksacji smarów plastycznych podczas badania ich konsystencji. **Rysunki 7 i 8** obrazują dwa skrajne (wśród wykonanych pomiarów) przypadki występowania fluktuacji relaksacyjnych: gdy fluktuacje osiągają dużą wartość w jednostkach penetracji, a przeciętne czasy tych relaksacji to dziesiętne sekundy oraz gdy wartości fluktuacji są znikome, natomiast ich czasy znacznie dłuższe.

Na **Rys. 7 i 8** zostały zaznaczone przedziały chwilowych zmian wartości liczby penetracji od wartości bazowej, która dla smaru KmP wynosi około 165 jednostek penetracji, natomiast dla smaru KnP 128 jednostek. Z wykresów wynika, iż dla smaru KmP chwilowe przyrosty penetracji wahają się w granicach 20 jednostek, natomiast w przypadku smaru KnP przyrost ten wynosi zaledwie 1–2 jednostki, a niekiedy są to wartości



Rys. 7. Wartości i czasy relaksacji dla smaru KmP

Fig. 7. Relaxation values and relaxation times for the KmP grease



Rys. 8. Wartości i czasy relaksacji dla smaru KnP

Fig. 8. Relaxation values and relaxation times for the KnP grease

rzędu 10^{-1} lub mniejsze. Wyjątkiem jest pik o wartości prawie 6 jednostek penetracji, jednak i tak wartość tej fluktuacji jest znacznie niższa niż ma to miejsce w przypadku smaru KmP. Przeprowadzone pomiary penetracji smarów plastycznych wskazują, że zwiększenie wartości penetracji od jej wartości bazowej charakterystycznej dla danego składu jakościowego i ilościowego kompozycji wynosi maksymalnie 20–25 jednostek, o ile jest to zmiana wywołana dynamicznymi zmianami w mikrostrukturze smaru, a nie np. wolną przestrzenią w poddanej badaniu próbce.

Określono również przedziały czasowe występowania efektu relaksacji naprężeń. Dla smaru KmP czasy relaksacji naprężeń struktury smaru wynoszą przykładowo około 0,2 i 0,3 sekundy, natomiast dla smaru KnP czasy te są nieco bardziej zróżnicowane i wynoszą od około 0,1 do 1,2 sekundy.

Porównanie krzywych penetracyjnych smarów zagęszczonych nanokrzemionką o różnych rozmiarach ziaren wskazuje także, iż w smarach z nanokrzemionką o średniej wielkości ziarna wynoszącej 7 nm naprężenia powodujące deformacje struktury przestrzennej występują rzadziej, a występujące naprężenia mają mniejszą amplitudę niż w smarach zagęszczonych nanokrzemionką o średniej wielkości ziarna wynoszącej 16 nm. Niemniej jednak czas relaksacji (tj. czas powrotu do wartości linii bazowej na krzywej penetracyjnej) tych naprężeń jest dłuższy niż w smarach zagęszczonych krzemionką o większych rozmiarach ziarna.

PODSUMOWANIE

Analiza przeprowadzonych badań potwierdza przyjęte założenie o przydatności ciągłego pomiaru penetracji do oceny efektów relaksacji naprężeń smarów plastycznych. Uzyskiwane w trakcie pomiaru krzywe penetracji badanego smaru pozwalają na określenie stabilności struktury smaru poprzez ocenę wartości i liczby występujących fluktuacji na skutek oddziaływania stożka pomiarowego o znormalizowanych wymiarach i wadze z badanym smarem. Możliwe jest także określenie czasów relaksacji oraz wartości efektów relaksacyjnych dla danego smaru. Ponadto, analizując wartości oraz częstotliwość fluktuacji na krzywej penetracji można oszacować zdolność danego zagęszczacza do tworzenia wiązań międzycząsteczkowych z innymi komponentami smaru.

W oparciu o uzyskane wyniki oraz ich wnikliwą analizę można stwierdzić, iż istnieje możliwość wprowadzenie trybu ciągłej rejestracji zmian położenia stożka pomiarowego podczas normatywnego oznaczania konsystencji smarów plastycznych. Wprowadzenie takiej zmiany do procedury pomiarowej nie wymaga dodatkowej preparatyki obiektów badań oraz nie wpływa na wydłużenie czasu trwania pomiaru, a istotnie poszerza informatywność wykonanego badania. Niemniej jednak sprecyzowanie konkretnych wytycznych metodologicznych wymaga dalszych badań z wykorzystaniem szerokiego asortymentu smarów plastycznych oraz różnych warunków testowych.

LITERATURA

1. Czarny R.: Smary plastyczne. WNT, Warszawa, 2004.
2. Molenda J., Sambrowski T., Wojutyński J.: Penetrometry do badania właściwości reologicznych smarów plastycznych. *Problemy Eksploatacji*, 2003, 3, 111–124.
3. Brzózek M., Molenda J.: Diagnostyka właściwości reologicznych smarów plastycznych. *Mat. Konf. „Nafta i Gaz 2010”*. Radom, 2010, 23–29.
4. Svetikoff D. J., Kilgus D. B.: Influence of Object Structure and Accuracy of 3D Systems for Metrology. *SPIE, Optics, Illumination and Image sensing for Machine Vision Proc. SPIE 1614*, 1992, 218, vol. 3.0.
5. Curlless B., Levoy M.: Better optical Triangulation through Spacetime Analysis. *Mat. Konf. „Conference of Computer Vision”*. Czerwiec 1995, 987–994.
6. Biernacki K.: Model reologiczny warstwy przyściennej smaru plastycznego. *Tribologia*, 2007, 5, 23–38.

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

**Recenzent:
Stanisław KRAWIEC**

Summary

The article discusses the construction of greases and shows the specific influence of intermolecular interaction on the stability of the microstructure of the grease composition. The paper deals with experimental studies to modify the current standard procedures for measuring the consistency of greases. The modification consists in introducing the continuous recording of the penetration value of the product by using a laser triangulation technique. Results of the preliminary tests indicate that this modification enables the observation of the microstructure stability of the grease during the strain associated with dipping the cone. The article contains an analysis of observed curve fluctuations that may be the trapping of the stress relaxation effect in the structure of greases. An attempt to determine the average time and values of the relaxation effects for greases is made. Results indicate that the use of continuous recording of the position of measurement cone allows researchers to expand the information obtained on penetration measurement.

