

Maciej PASZKOWSKI*, Piotr KOWALEWSKI*, Tadeusz LEŚNIEWSKI*

**BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH
SMARÓW PLASTYCZNYCH ZAGĘSZCZANYCH
12-HYDROKSYSTEARYNIANEM LITU
W ZAKRESIE LINIOWEJ I NIELINIOWEJ
LEPKOSPĘŻYSTOŚCI**

**A STUDY OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES
OF GREASES THICKENED BY LITHIUM
12-HYDROXYSTEARATE IN THE LINEAR
AND NON-LINEAR VISCOELASTIC REGIME**

Słowa kluczowe:

smar plastyczny, reologia

Key words:

lubricating grease, rheology

Streszczenie

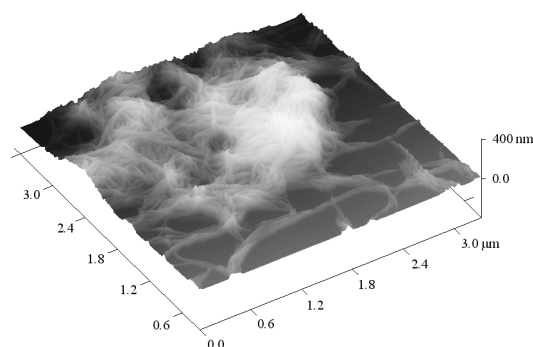
W pracy zbadano wpływ udziału procentowego zagęszczacza litowego na właściwości reologiczne kompozycji smarowej w zakresie liniowej i nieliniowej lepkości. Podczas badań zastosowano dwa testy oscylacyjne: test przemiatania amplitudy odkształcenia oraz test przemiatania częstotliwości od-

* Politechnika Wroclawska. Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn, ul. I. Łukasiewicza 7/9, 50-371 Wrocław, e-mail: maciej.paszkowski@pwr.wroc.pl.

kształcenia. Test przemiatania amplitudy umożliwia ocenę stabilności mikrostruktury zagęszczacza w smarze plastycznym z podziałem na obszary liniowej i nieliniowej lepkości pod wpływem siły ścinającej, przy stałej częstotliwości i zmiennej amplitudzie odkształcenia. Testu przemiatania częstotliwości używa się głównie przy małych częstotliwościach oscylacji i stałym odkształceniu w celu zbadania mikrostruktury w obszarze liniowej lepkości. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem reometru rotacyjnego Physica Anton-Paar MCR 101 pracującego w układzie stożek- płytki.

WPROWADZENIE

Smar plastyczny jest układem polidispersyjnym, składającym się z fazy zdyspergowanej i dyspersyjnej. Fazę zdyspergowaną stanowią zagęszczacz i dodatki uszlachetniające, natomiast fazę dyspersyjną baza olejowa. Obecnie największą grupą smarów plastycznych są smary zagęszczane mydlami metali (około 90% produkcji światowej) [L. 1]. Wśród nich znajdują się przede wszystkim mydła litowe, wapniowe, sodowe i glinowe. Powstają one w wyniku reakcji zmydlenia kwasów tłuszczowych wodorotlenkami tych metali bezpośrednio w oleju bazowym. Długość pojedynczych flokuł zagęszczacza litowego (12-hydroksystearnianu litu) smaru świeżego może wynosić kilka mikrometrów, a ich średnica może wahać się w przedziale od 50 do 80 nm [L. 2]. Podczas ścinania smaru w węzłach tarcia silnie obciążonych długość pojedynczych flokuł może być kilkanaście razy mniejsza [L. 3]. W zależności od stopnia rozproszenia zagęszczacza kompozycja smarowa może zatem przyjmować cechy układu o rozdrobieniu mechanicznym, suspensyjnym (wymiary cząstek przekraczają 0,5 μm) lub koloidalnym (wymiary cząstek mieszczą się w przedziale od 1 nm do 0,5 μm) [L. 4]. Na Rys. 1 przedstawiono zdjęcie mikrostruktury zagęszczacza litowego bez dodatków uszlachetniających (udział procentowy zagęszczacza 9%) wykonane w trybie detekcji faz za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM.



Rys. 1. Mikrostruktura zagęszczacza litowego w smarze plastycznym. Obszar skanowania $3 \times 3 \mu\text{m}$

Fig. 1. Lithium thickener microstructure in lubricating grease. Scan area $3 \times 3 \mu\text{m}$

Smar plastyczny jest cieczą o złożonych właściwościach reologicznych. Wykazuje on cechy cieczy pseudoplastycznej z wyraźnie zaznaczoną granicą płynięcia. Gdy smar plastyczny poddamy oscylacji periodycznej naprężenia, jego odpowiedź w postaci odkształcenia względnego będzie przesunięta w fazie o kąt δ . Kąt ten zwany jest kątem przesunięcia fazowego. Na odpowiedź smaru plastycznego pod wpływem wymuszenia ma wpływ m.in. moduł sprężystości zespolonej $|G^*|$. Moduł sprężystości zespolonej definiuje się jako sumę jego części rzeczywistej i urojonej:

$$|G^*| = G' + iG'' \quad (1)$$

gdzie: G' jest modułem zachowawczym (składową sprężystą, będącą w fazie z naprężeniem), a G'' jest modułem stratności (składową lepka przesuniętą w fazie w stosunku do naprężenia). Składowe G' , G'' są równe:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (2)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (3)$$

gdzie: σ_0 jest naprężeniem stycznym przy szybkości ścinania dążącej do zera, γ_0 jest szybkością ścinania dążącą do zera, a δ jest kątem przesunięcia fazowego.

Moduł zachowawczy G' jest miarą energii zachowanej i oddawanej w każdym cyklu odkształcenia, natomiast moduł stratności G'' jest miarą energii rozproszonej w postaci ciepła, w czasie jednego cyklu odkształcenia sinusoidalnego. Z równań (2) i (3) wynika, że kąt przesunięcia fazy δ można zapisać w postaci:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4)$$

Obecnie do analizy właściwości reologicznych smarów plastycznych w zakresie małych odkształceń wykorzystuje się najczęściej dwa rodzaje reologicznych testów oscylacyjnych: test przemiatania amplitudy i test przemiatania częstotliwości. Test przemiatania amplitudy umożliwia ocenę stabilności mikrostruktury zagęszczacza w smarze plastycznym z podziałem na obszary odkształcenia sprężystego (zwanego obszarem liniowej lepkości sprężystości), plastycznego i płynięcia pod wpływem siły ścinającej, przy stałej częstotliwości i zmiennej amplitudzie odkształcenia. Testu przemiatania częstotliwości używa się głównie przy małych częstotliwościach oscylacji i stałym odkształceniu w celu zbadania mikrostruktury w obszarze liniowej lepkości sprężystości. Reologiczne badania dynamiczno-oscylacyjne są obecnie podstawowym narzędziem w ocenie stabilności mechanicznej siatki zagęszczacza smaru plastycznego

[L. 5, 6]. Stopień usieciowania mikrostruktury smaru oraz jej stabilność mechaniczna mogą mieć istotny wpływ na zachowanie się kompozycji smarowej podczas rozruchu smarowanych węzłów tarcia oraz w układach smarowniczych, generując dodatkowe opory przepływu smaru. Celem powyższej pracy było zbadanie wpływu udziału procentowego 12-hydroksystearynianu litu na stabilność mikrostruktury zagęszczacza w zakresie liniowej i nieliniowej lepkości oraz wyznaczenie punktu płynięcia smarów z wykorzystaniem testów dynamiczno-oscylacyjnych.

MATERIAŁ

Badaniom poddano pięć smarów plastycznych zagęszczanych 12-hydroksystearynianem litu o udziale procentowym wynoszącym 4; 5,5; 9; 12,5 oraz 14%. Dobór smarów plastycznych o takim udziale procentowym zagęszczacza wynikał z tego, że obecnie najpowszechniej stosuje się w układach smarowniczych smary o klasie konsystencji od 0 do 3. Bazę olejową w smarach stanowił olej mineralny SAE 30/90 (LOTOS Oil, Gdańsk, Polska). Podstawowe właściwości fizykochemiczne zastosowanego oleju przedstawiono w **Tabeli 1**. Wyniki pomiaru liczby penetracji badanych smarów przedstawiono w **Tabeli 2**. Pomiar penetracji smarów przed i po ugniataniu został przeprowadzony zgodnie z normą PN-88/C-04133. Smary podzielono na klasy konsystencji zgodnie z normą PN-85/C-96-04095. Smary zostały wyprodukowane w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.

Tabela 1. Właściwości oleju bazowego zastosowanego do produkcji badanych smarów

Table 1. Properties of base oil used to production of investigated greases

| Lepkość kinematyczna (mm ² /s) | | Wskaźnik lepkości | Temperatura płynięcia (°C) | Temperatura zapłonu (°C) |
|---|----------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|
| w temperaturze 40°C | w temperaturze 100°C | | | |
| 83,06 | 9,80 | 96 | -9 | 235 |

Tabela 2. Wyniki pomiarów stopnia penetracji badanych smarów

Table 2. Results of penetration test for investigated greases

| S_c (%) | Penetracja przed ugniataniem (mm/10) | Penetracja po ugniataniu (mm/10) | Temperatura kroplenia (°C) | Klasa konsystencji smaru świeżego |
|-----------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 4,0 | 355 | 351 | 181 | 0 |
| 5,5 | 317 | 311 | 186 | 1 |
| 9,0 | 247 | 244 | 189 | 3 |
| 12,5 | 223 | 232 | 196 | 3 |
| 14,0 | 217 | 216 | 199 | 3 |

METODA BADAŃ

Badania reologiczne smarów plastycznych przeprowadzone zostały z wykorzystaniem reometru rotacyjnego z regulowanym naprężeniem i odkształceniem Physica Anton-Paar MCR 101, wyposażonego w łożysko powietrzne. Reometr pracował w układzie stożek–płytki (CP-25-1, 25 mm, 1°), przy stałej wysokości szczeliny pomiarowej wynoszącej 49 μm . W skład reometru wchodził układ grzewczo-chłodzący Peltiera P-PTD200 oraz kołnierz izolujący H-PTD200 z cyrkulacją powietrza wewnątrz głowicy pomiarowej. Podczas testów przemieszczania amplitudy i częstotliwości, próbki utrzymywano w stałej temperaturze 25°C z dokładnością do $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Przed każdorazowym pomiarem próbki utrzymywano w stałej temperaturze w głowicy reometru przez okres 5 minut, po ustabilizowaniu się zadanej temperatury. Do badań reologicznych smarów litowych w zakresie liniowej i nieliniowej lepkości wykorzystano dwa testy oscylacyjne: test przemieszczania amplitudy i częstotliwości odkształcenia. Test przemieszczania amplitudy przeprowadzono przy częstotliwości oscylacji 1 Hz, w zakresie odkształceń γ od 0,01 do 100%. Natomiast test przemieszczania częstotliwości w zakresie częstotliwości oscylacji od 0,1 do 10 Hz, przy stałym odkształceniu 0,25%. Zakres odkształceń od 0 do 0,25% w przypadku każdego z pięciu badanych smarów mieścił się w zakresie liniowej lepkości. Przyjęte zakresy częstotliwości oscylacji są typowymi w badaniach reologicznych smarów plastycznych [L. 5, 6]. Przy wyższych wartościach częstotliwości oscylacji następuje zwykle przewaga odkształceń lepkich i smar zaczyna płynąć.

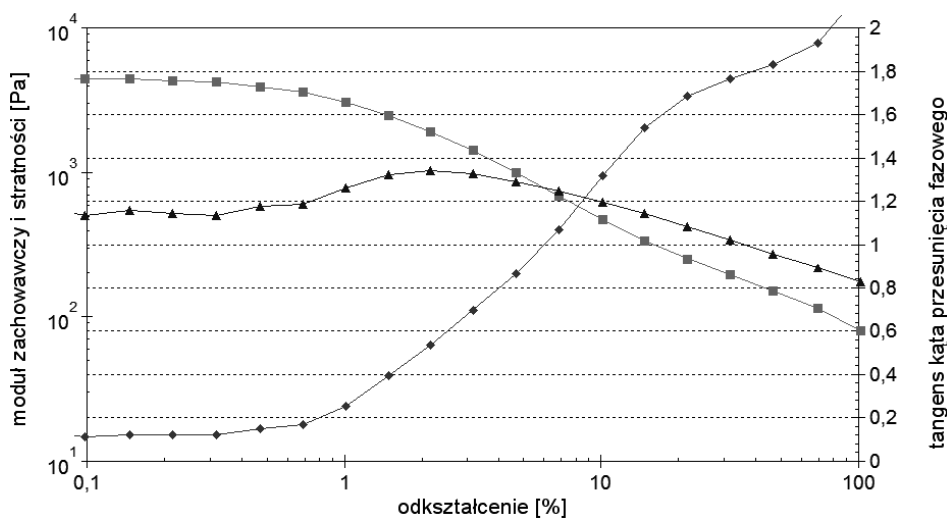
WYNIKI

Test przemieszczania amplitudy wykazał, że przy odkształceniach γ od 0,01 do 100% i stałej częstotliwości oscylacji $f = 1$ Hz najszerszy zakres liniowej lepkości wykazywał smar o najmniejszym udziale procentowym zagęszczacza litowego wśród wszystkich badanych smarów (**Rys. 2–6**). Wartość odkształcenia krytycznego γ_C w tym przypadku wyniosła 0,457%. Jednocześnie naprężenie styczne τ w punkcie krytycznym było najmniejsze i wyniosło 18,137 Pa. Dla smaru o udziale procentowym zagęszczacza $S_C = 14\%$ wielkości te wyniosły odpowiednio 0,292% oraz 274,738 Pa (**Tabela 3**).

Tabela 3. Wyniki badań punktu krytycznego i punktu płynięcia

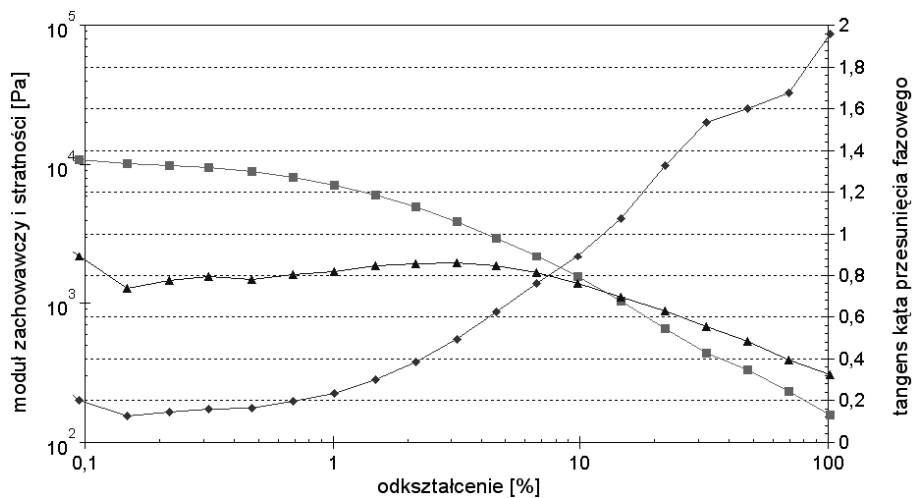
Table 3. Studies of a critical point and a flow point

| S_C (%) | punkt krytyczny | | punkt płynięcia | | |
|-----------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | τ (Pa) | γ_C (%) | τ^* (Pa) | $G' = G''$ (Pa) | γ_F (%) |
| 4,0 | 18,137 | 0,457 | 67,06 | 782,5 | 6,044 |
| 5,5 | 32,245 | 0,339 | 214,3 | 1 207,0 | 12,53 |
| 9,0 | 104,674 | 0,338 | 609,9 | 5 608,0 | 7,68 |
| 12,5 | 196,668 | 0,310 | 925,1 | 6 291,0 | 10,39 |
| 14,0 | 274,738 | 0,292 | 973,0 | 12 320,0 | 5,57 |



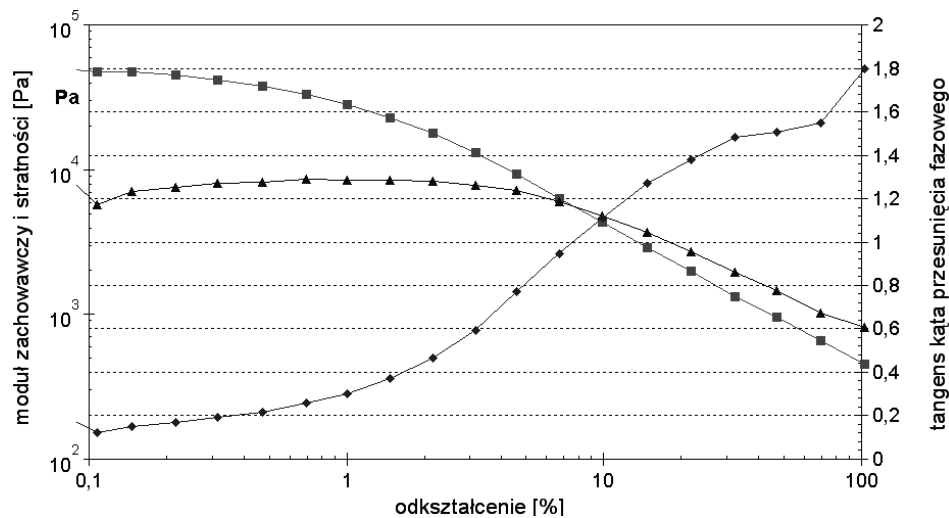
Rys. 2. Zależność modułu zachowawczego G' (■), modułu stratności G'' (▲) oraz kąta przesunięcia fazowego δ (◆) w funkcji odkształcenia γ smaru litowego o udziale procentowym zagęszczacza $S_c = 4\%$. Punkty pomiarowe połączone linią celem zwiększenia czytelności wykresów

Fig. 2. Storage modulus G' (■), loss modulus G'' (▲) and $\tan \delta$ (◆) versus strain γ for lithium grease with thickener content $S_c = 4\%$. Measurement points was interpolated for clarity of diagram



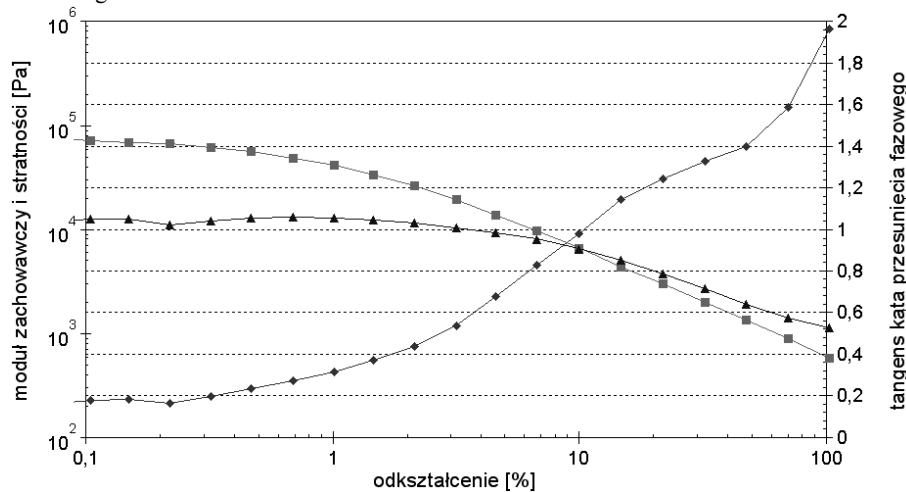
Rys. 3. Zależność modułu zachowawczego G' (■), modułu stratności G'' (▲) oraz kąta przesunięcia fazowego δ (◆) w funkcji odkształcenia γ smaru litowego o udziale procentowym zagęszczacza $S_c = 5.5\%$. Punkty pomiarowe połączone linią celem zwiększenia czytelności wykresów

Fig. 3. Storage modulus G' (■), loss modulus G'' (▲) and $\tan \delta$ (◆) versus strain γ for lithium grease with thickener content $S_c = 5.5\%$. Measurement points was interpolated for clarity of diagram



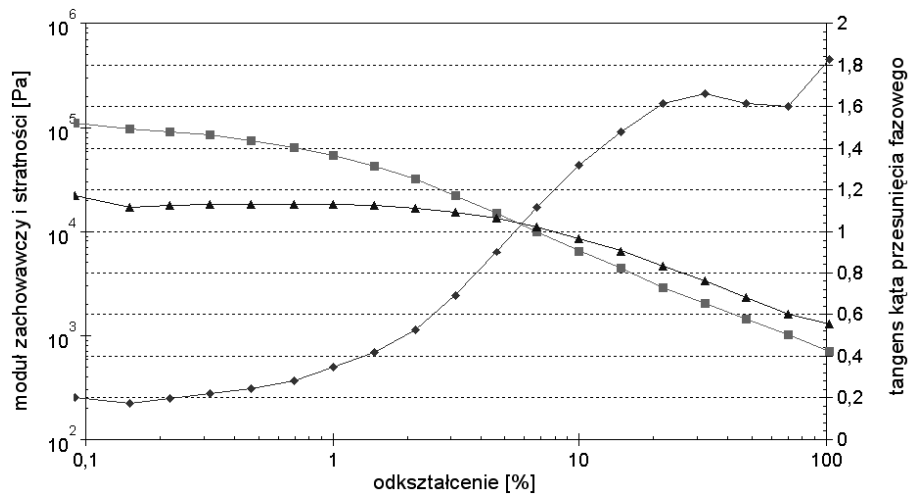
Rys. 4. Zależność modułu zachowawczego G' (■), modułu stratności G'' (▲) oraz kąta przesunięcia fazowego δ (◆) w funkcji odkształcenia γ smaru litowego o udziale procentowym zagęszczacza $S_c = 9\%$. Punkty pomiarowe połączone linią celem zwiększenia czytelności wykresów

Fig. 4. Storage modulus G' (■), loss modulus G'' (▲) and $\tan \delta$ (◆) versus strain γ for lithium grease with thickener content $S_c = 9\%$. Measurement points was interpolated for clarity of diagram



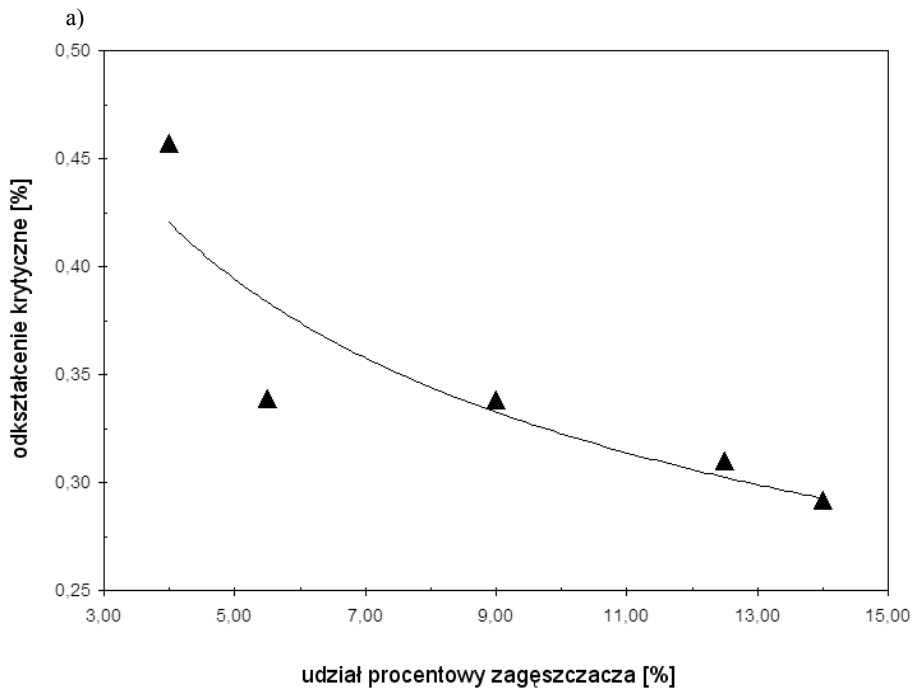
Rys. 5. Zależność modułu zachowawczego G' (■), modułu stratności G'' (▲) oraz kąta przesunięcia fazowego δ (◆) w funkcji odkształcenia γ smaru litowego o udziale procentowym zagęszczacza $S_c = 12,5\%$. Punkty pomiarowe połączone linią celem zwiększenia czytelności wykresów

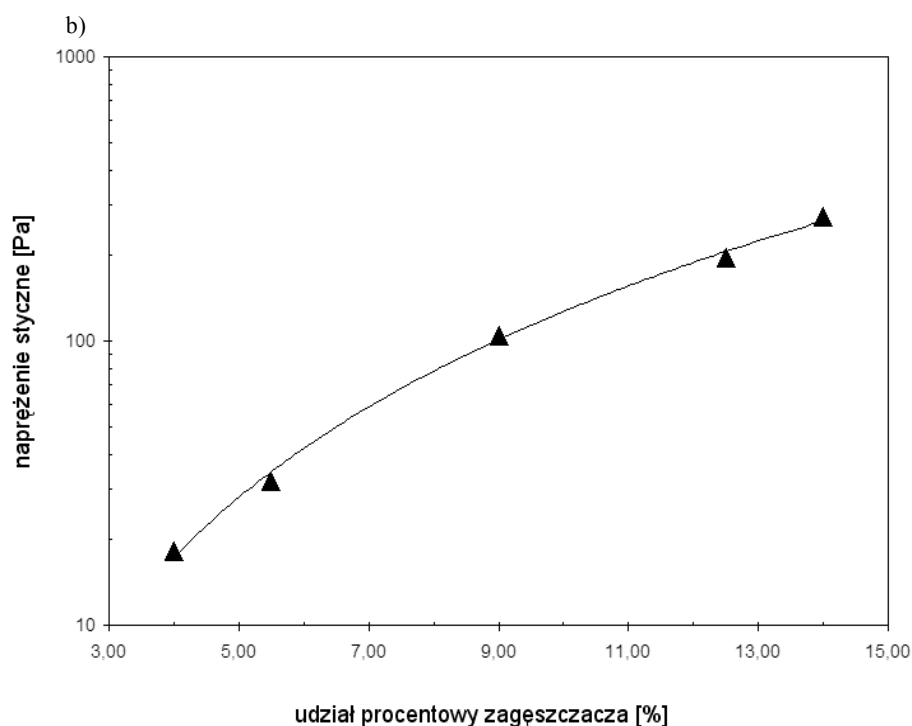
Fig. 5. Storage modulus G' (■), loss modulus G'' (▲) and an δ (◆) versus strain γ for lithium grease with thickener content $S_c = 12.5\%$. Measurement points was interpolated for clarity of diagram



Rys. 6. Zależność modułu zachowawczego G' (■), modułu stratności G'' (▲) oraz kąta przesunięcia fazowego δ (◆) w funkcji odkształcenia γ smaru litowego o udziale procentowym zagęszczacza $S_c = 14\%$. Punkty pomiarowe połączone linią celem zwiększenia czytelności wykresów

Fig. 6. Storage modulus G' (■), loss modulus G'' (▲) and $\tan\delta$ (◆) versus strain γ for lithium grease with thickener content $S_c = 14\%$. Measurement points was interpolated for clarity of diagram



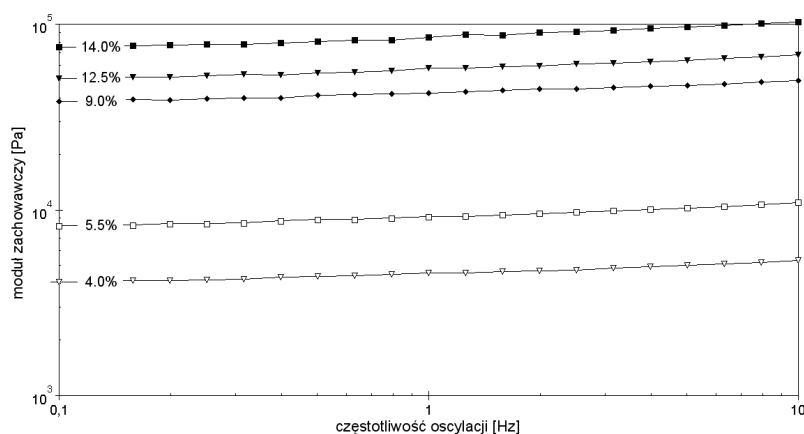


Rys. 7. Zmiany odkształcenia krytycznego γ_c (a) i naprężenia stycznego τ (b) w punkcie krytycznym w funkcji udziału procentowego zagęszczacza S_c

Fig. 7. Critical strain γ_c (a) and shear stress τ (b) in critical point versus thickener content S_c

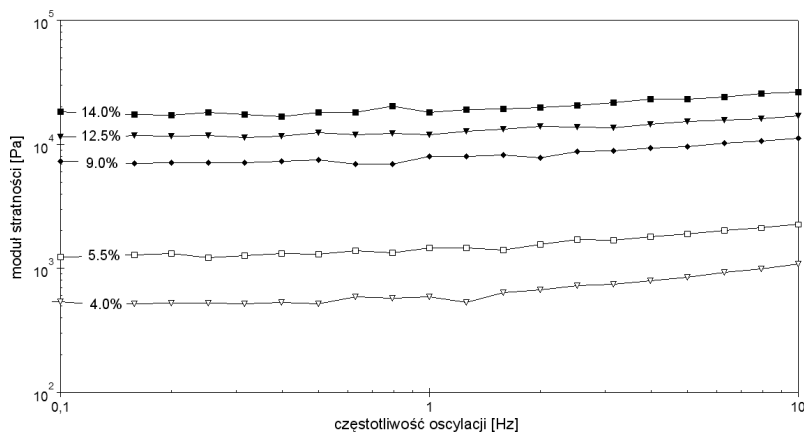
Największą wartością naprężenia granicznego τ^* , wyznaczoną za pomocą testów oscylacyjnych charakteryzował się smar o udziale procentowym zagęszczacza $S_c = 14\%$, najmniejszą natomiast smar o najmniejszym udziale procentowym zagęszczacza $S_c = 4\%$. Dla obydwu smarów wartości naprężenia granicznego τ^* uzyskano przy wartościach modułu zachowawczego i modułu stratności wynoszących odpowiednio 12 320 oraz 782,5 Pa (**Tabela 3**).

Na **Rys. 8 i 9** przedstawiono zmiany odpowiednio modułu zachowawczego G' i modułu stratności G'' w funkcji częstotliwości oscylacji dla wszystkich badanych smarów przy stałym odkształceniu $\gamma = 0,25\%$. Z badań wynika, że największą stabilnością mechaniczną mikrostruktury zagęszczacza w temperaturze 25°C, w zakresie liniowej lepkości wykazywał się smar o największym udziale procentowym zagęszczacza, najmniejszą stabilność mikrostruktury wykazywał smar o udziale procentowym zagęszczacza wynoszącym $S_c = 4\%$.



Rys. 8. Zależność modułu zachowawczego G' w funkcji częstotliwości oscylacji f dla smarów plastycznych o różnym udziale procentowym zagęszczacza S_c . Punkty pomiarowe połączone linią celem zwiększenia czytelności wykresów

Fig. 8. Storage modulus G' versus oscillation frequency f for greases with different thickener content S_c . Measurement points was interpolated for clarity of diagram



Rys. 9. Zależność modułu stratności G'' w funkcji częstotliwości oscylacji f dla smarów litowych o różnym udziale procentowym zagęszczacza S_c

Fig. 9. Loss modulus G'' versus oscillation frequency f for greases with different thickener content S_c . Measurement points was interpolated for clarity of diagram

DYSKUSJA WYNIKÓW

Uzyskane w pracy przebiegi zmian modułu zachowawczego G' i stratności G'' w funkcji częstotliwości oscylacji odkształcenia smaru litowego o różnym udziale procentowym zagęszczacza, w zakresie liniowej lepkości są jakościowo podobne do przebiegów uzyskanych w pracach [L. 5, 6] dla innych smarów plastycznych. Z badań wynika, że zakres liniowej lepkości zwiększa się wraz ze zmniejszaniem udziału procentowego zagęszczacza.

W przypadku smarów plastycznych o mniejszym udziale procentowym zagęszczacza, o właściwościach mikrostruktury decydują zwykle słabe wiązania fizykochemiczne, oddziaływania elektrostatyczne, dyspersyjne i Van der Waalsa między pojedynczymi flokułami mydła, swobodnie zawieszonymi w oleju bazowym. Biorąc to pod uwagę, można wywnioskować, że oddziaływania te nadają kompozycji smarowej właściwości sprężystych. Z przeprowadzonych badań oscylacyjnych wynika, że przy stosunkowo niewielkich wartościach naprężenia stycznego wiązania te ulegają zniszczeniu. W przypadku smarów o większym udziale procentowym zagęszczacza krystalicity mydła charakteryzują się większą zdolnością do łączenia w agregaty. Tworzą one jednolitą strukturę z uwięzionym w wolnych przestrzeniach, za pomocą sił kapilarnych olejem bazowym. Mniejszą rolę w tym przypadku odgrywają oddziaływania między cząstkami. Ruchliwość takich agregatów jest zdecydowanie mniejsza i szybciej ulegają one uplastycznieniu podczas odkształcenia.

WNIOSKI

W pracy przedstawiono wyniki badań stabilności mikrostruktury smarów plastycznych o udziale procentowym zagęszczacza wynoszącym: 4; 5,5; 9; 12,5 oraz 14%. Badania przeprowadzono w zakresie liniowej i nieliniowej lepko-sprężystości, z wykorzystaniem testów oscylacyjnych. Z powyższych badań można wyciągnąć wiele ważnych wniosków, najważniejsze z nich to:

- stabilność mechaniczna mikrostruktury zagęszczacza w badanych smarach, przy stałym odkształceniu $\gamma = 0,25\%$ ulegała zwiększeniu wraz ze wzrostem udziału procentowego zagęszczacza;
- zakres liniowej lepko-sprężystości zmniejszał się wraz ze wzrostem udziału procentowego zagęszczacza, punkt krytyczny przesunął się w stronę mniejszych wartości odkształcenia;
- wartość naprężenia stycznego granicznego τ^* w badanych smarach rosła wraz ze wzrostem udziału procentowego zagęszczacza.

Testy oscylacyjne pozwalają na ocenę zachowania się smarów plastycznych podczas niewielkich odkształceń. Umożliwiają one wyznaczenie zakresu liniowej i nieliniowej lepko-sprężystości, a także naprężenia stycznego granicznego (punktu płynięcia) w smarze, ze zdecydowanie większą dokładnością niż podczas badań reologicznych przy przepływie ustalonym. Przedstawione w pracy wyniki mogą posłużyć m.in. do oceny pompowności smarów litowych w układach smarowniczych (w tym przede wszystkim układach centralnego smarowania), a także ich zachowania podczas rozruchu smarowanych węzłów tarcia.

LITERATURA

1. Czarny R.: Smary plastyczne, WNT, Warszawa 2004.
2. Paszkowski M.: Identyfikacja zjawiska tiksotropii smarów plastycznych w układach smarowania maszyn, Rozprawa doktorska, Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
3. Boner C.J.: Modern Lubricating Greases, Scientific Publication (G.B.) Ltd, Broseley, Shropshire, England, 1976.
4. Matijevic E.: Surface and Colloidal Science, Interscience-Willey, New York, 1969.
5. Martín-Alfonso J.E., Valencia C., Sánchez M.C., Franco J.M., Gallegos C.: Recycled and Virgin LDPE as Rheology Modifiers of Lithium Lubricating Greases: A Comparative Study, *Polymer Engineering and Science* 48 (2008) 1112–1119.
6. Martín-Alfonso J.E., Valencia C., Sánchez M.C., Franco J.M., Gallegos C.: Rheological Modification of Lubricating Greases with Recycled Polymers from Different Plastics Waste, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4136–4144.

Summary

The effect of lithium thickener content on rheological properties of grease compounds in linear and non-linear viscoelastic regimes was investigated in this work. During the study, two oscillation tests were used: amplitude of strain sweep test, and frequency of strain sweep test. The amplitude sweep test allows one to assess the stability of the thickener microstructure in lithium grease in the linear and non-linear viscoelastic region under shear load at constant frequency and changeable strain amplitude. Sweep frequency tests are used mainly at low-frequency oscillation and constant strain to investigate the microstructure in the linear viscoelastic region. The study was carried out using a rotational rheometer, Physica Anton-Paar MCR 101m, with cone and plate geometry.