



# **Eksperymentalne badania elektroreologicznych właściwości olejów smarnych zawierających ciecz jonową**

## **Część 2. Badania w spektroskopii dielektrycznej**

JAROSŁAW JUDA<sup>1</sup>, TOMASZ JAN KAŁDOŃSKI<sup>1</sup>,  
TADEUSZ KAŁDOŃSKI<sup>1</sup>, MATEUSZ MRUKIEWICZ<sup>2</sup>

Wojskowa Akademia Techniczna, <sup>1</sup>Wydział Inżynierii Mechanicznej,  
<sup>2</sup>Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. gen. S. Kaliskiego 2,  
00-908 Warszawa, tomasz.kaldonski@wat.edu.pl

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono wyniki badań w tzw. spektroskopii dielektrycznej dwóch mieszanin oraz ich składników, tj. bazowych olejów izolujących i cieczy jonowych jako dodatków aktywnych elektrycznie. W pierwszej części badań [1] stwierdzono występowanie efektu ER w obu mieszaninach, gdy poddane były oddziaływaniu zewnętrznego stałego pola elektrycznego o natężeniu  $E \leq 0,2 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Efekt elektroreologiczny był jednak krótkotrwały i niepowtarzalny na tej samej próbce cieczy, co sugerowało istotne zmiany jej struktury wewnętrznej. Stosując analizator impedancji HP 4192A, oceniono zmienność ich stałych dielektrycznych ( $\epsilon$ ) oraz rezystancji ( $R$ ) i konduktywności ( $\sigma$ ) w funkcji częstotliwości ( $f$ ) stałego pola elektrycznego BIAS-u (DC), dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ). Wykonano również testy powtarzane na tych samych próbkach mieszanin w celu zaobserwowania, jak pierwotnie przyłożone pole BIAS-u wpływa na dalsze zachowanie cieczy w polu elektrycznym. Na podstawie rezultatów badań uzyskano podstawę potwierdzenia symptomów zmian struktury wewnętrznej mieszanin, będących wynikiem działania zewnętrznego pola elektrycznego, prowadzących do zaniku efektu ER. W celu rozpoznania mechanizmu zaniku efektu ER zostaną przeprowadzone badania mikroskopowe *in situ* wytworzonych mieszanin poddanych działaniu zewnętrznego pola elektrycznego.

**Słowa kluczowe:** efekt elektroreologiczny, oleje smarowe, ciecz jonowa, spektroskopia dielektryczna

**DOI:** 10.5604/01.3001.0014.5635

## 1. Wprowadzenie

W części pierwszej eksperymentalnych badań właściwości elektreologicznych (ER) olejów smarnych zawierających ciecz jonową opisano zakres, metodykę i wyniki badań przeprowadzonych zmodyfikowanym wiskozymetrem Brookfield DV-III Ultra [1]. Modyfikacja tego urządzenia polegała na jego przystosowaniu do oceny charakterystyk płynięcia  $\tau = f(\dot{\gamma})$  cieczy ER, gdzie  $\tau$  — naprężenia ścinające, a  $\dot{\gamma}$  to szybkość ścinania w obecności stałego, zewnętrznego pola elektrycznego.

Szczegóły tej modyfikacji i przystosowania lepkościomierza Brookfield DV-III Ultra do badań elektreologicznych zostały opisane w pracach [2, 3]. Przeprowadzone badania rozruchowe i kontrolne wykazały, że urządzenie to działa poprawnie i może być wykorzystane do badań cieczy ER. W związku z tym 25 czerwca 2015 r. zgłoszono do Urzędu Patentowego RP „Zestaw badawczy” pod numerem W 124200, składający się z: reometru Brookfield DV-III Ultra z odizolowanym obrotowym wrzecionem, przystawki izolującej z cylindrami zaopatrzonymi w elektrody, zasilacza wysokiego napięcia HCP 14-6500 i komputera PC z oprogramowaniem sterującym Reocalc 32v. 2.6. Urząd Patentowy RP 10 lutego 2017 r. udzielił prawa ochronnego na wspomniany „Zestaw badawczy” na rzecz Wojskowej Akademii Technicznej [1÷4]. Zmodernizowany lepkościomierz rotacyjny Brookfield DV-III Ultra umożliwił spełnienie podstawowych wymagań dotyczących badań cieczy ER, m.in.: parametry przepływu cieczy w szczelinie pomiarowej reometru i warunki badań mogły być tak dobrane, aby przepływ był ustalony, laminarny i izotermiczny; konstrukcja reometru zapewniała jednorodne pole elektryczne w całej szczelinie; reometr umożliwiał pomiar przy bardzo małych szybkościach ścinania (gdy efekt ER jest najbardziej widoczny), sterowanie pracą wiskozymetru odbywało się za pomocą komputera ze specjalistycznym oprogramowaniem Reocalc 32v. 2.6 umożliwiającym pracę w trybie pomiarów zautomatyzowanych [1]. Tryb taki jest zalecany, gdyż umożliwia pomiary z automatycznym zadawaniem wybranych prędkości kątowych wirowania wrzeciona, akwizycję zmierzonych wartości oraz rejestrację wyników w zbiorach dyskowych.

Badaniom elektreologicznym zmodyfikowanym wiskozymetrem Brookfield DV-III Ultra poddano dwie eksperymentalne mieszaniny sporządzone z:

- 1) silikonowej cieczy tłumiącej GP-1 [5] zawierającej 2% (v/v) cieczy jonowej CJ 001, tj. terafluoroboranu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazolu [6];
- 2) bazowego oleju polialfaolefinowego PAO-6 [7] zawierającego 2% (v/v) cieczy jonowej CJ 008, tj. triheksyloctetradecylo-fosfoniowego bis(trifluorometylosulfonylo)imidu [8].

Dobór składników obu mieszanin bazował na wynikach badania mieszalności i ocenie podstawowych właściwości fizykochemicznych pięciu różnych olejów smarowych i siedmiu odmiennych cieczy jonowych [1, 16, 17]. Wymienione mieszaniny (GP-1 + CJ 001 oraz PAO-6 + CJ 008) okazały się stabilne, bez zmiany barwy i bez jakichkolwiek wytrąceń po odczekaniu 48 godzin. Uznano, że uzyskane

mieszaniny są homogeniczne. Badania elektroreologiczne wykazały, że obie mieszaniny generowały odmienne charakterystyki reologiczne  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . Pierwsza z nich, tj. GP-1 + CJ 001, przy braku pola elektrycznego zachowywała się jak ciecz Bingham ( $\tau = \eta_p \cdot \dot{\gamma} + \tau_0$ ), a w obecności pola elektrycznego jej charakterystyka reologiczna mogła być opisana równaniem Herschela-Bulkleya ( $\tau = m \cdot \dot{\gamma}^{n_1} + \tau_0$ , przy wykładniku  $n_1 < 1$  typowym dla lepkoplastycznej cieczy pseudoplastycznej). Druga mieszanina, tj. PAO-6 + CJ 008, przy braku pola elektrycznego zachowywała się jak ciecz newtonowska ( $\tau = \eta_p \cdot \dot{\gamma}$ ), natomiast w obecności pola elektrycznego jej charakterystyka reologiczna mogła być opisana równaniem Ostwalda-de Waele'a ( $\tau = m_2 \cdot \dot{\gamma}^{n_2}$ , przy wykładniku  $n_2 < 1$  typowym dla lepkiej cieczy pseudoplastycznej) [1].

Niestety wygenerowanie efektu ER w obu mieszaninach było możliwe tylko w przypadku działania zewnętrznego pola elektrycznego o natężeniu do  $E = 0,2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Zwiększenie tego natężenia powyżej  $E = 0,2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  powodowało zanik efektu ER. Nie było także możliwe ponowne wywołanie efektu ER w tej samej próbce cieczy. Dotychczasowe wyniki badań [1] pozwalają przypuszczać, że w wytworzonych mieszaninach doszło do zmian ich struktury wewnętrznej w wyniku działania zewnętrznego pola elektrycznego. Postanowiono przeprowadzić badania mieszanin oraz ich składników w tzw. spektroskopii dielektrycznej, oceniając zmienność ich stałych dielektrycznych ( $\epsilon$ ) w funkcji częstotliwości ( $f$ ) stałego pola elektrycznego BIAS-u (DC), a także rezystancji ( $R$ ) i konduktywności ( $\sigma$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ). Zaplanowano także powtarzanie testów na tych samych próbach w celu zaobserwowania, jak wpływa pierwotnie przyłożone pole BIAS-u na dalsze zachowanie cieczy w polu elektrycznym. Badania takie powinny pozwolić na zarejestrowanie i potwierdzenie symptomów zmian struktury wewnętrznej badanych mieszanin, będących wynikiem działania zewnętrznego pola elektrycznego.

## 2. Metodyka i zakres badań w spektroskopii dielektrycznej

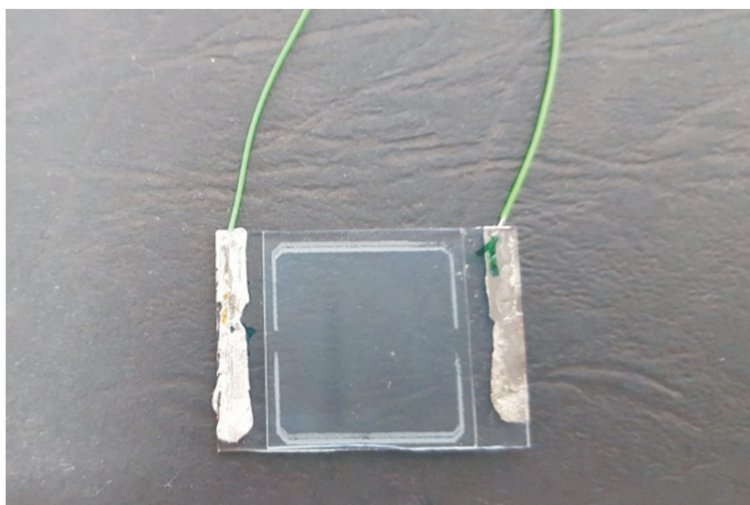
Badania określane powszechnie jako spektroskopia dielektryczna [9] były przeprowadzane w laboratorium Instytutu Fizyki Technicznej w Zakładzie Fizyki i Technologii Kryształów na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Wykorzystano analizator impedancji HP 4192A firmy Hewlett Packard (USA), w zakresie częstotliwości  $100 \text{ Hz} \div 10 \text{ MHz}$  (rys. 1).

Przykładane stałe pole elektryczne BIAS-u (DC) o różnej wartości dla napięcia  $U = 0 \div 35 \text{ V}$  umożliwiało określenie wpływu czynnika zewnętrznego na badaną próbkę. Zmienne pole pomiarowe (AC) określone było napięciem  $0,1 \text{ V}$ . Pomiaru wykonywano w stałej temperaturze pokojowej (ok.  $22^\circ\text{C}$ ).

Do wykonania pomiarów zostały użyte komórki z elektrodami ITO (z tlenku cynowo-indowego  $\text{In}_2\text{O}_3$  domieszkowanego 10%  $\text{SnO}_2$ ) o rezystancji rzędu  $100 \Omega$  (rys. 2).



Rys. 1. Analizator impedancji HP 4192A firmy Hewlett Packard



Rys. 2. Komórka pomiarowa z elektrodami ITO

Częstotliwość odcięcia ( $f_0$ ) dla komórek z elektrodami ITO wynosi ok. 400 kHz [10, 12]. Jest to częstotliwość, dla której możliwość ładowania i rozładowania kondensatora ulega zmniejszeniu. Powyżej niej kondensator nie może się w pełni naładować. Częstotliwość odcięcia zależy od pojemności pustego kondensatora ( $C_0$ ) oraz rezystancji połączeń. Im większa pojemność i rezystancja, tym częstotliwość odcięcia jest mniejsza. W badaniach stosowano komórki o różnej grubości (ok. 5, 12, 50  $\mu\text{m}$ ), ze względu na różny skład i rodzaj badanych homogenicznych mieszanin oraz ich składników o zróżnicowanej gęstości i lepkości [1], a w przypadku

heterogenicznej cieczy wzorcowej LID3354s z powodu zawartości cząstek polimerowych o średnicy do 45  $\mu\text{m}$  [11]. Oleje bazowe PAO-6 i GP-1 badano, stosując komórki o grubości ok. 5  $\mu\text{m}$ , co umożliwiło osiągnięcie maksymalnego natężenia pola BIAS-u (DC) wynoszącego 4  $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$  (dla napięcia 20 V). W przypadku cieczy jonowych CJ 001 i CJ 008 oraz ich dyspersji w olejach bazowych GP-1 i PAO-6 stosowano komórki o grubości ok. 12  $\mu\text{m}$ , co umożliwiło osiągnięcie maksymalnego natężenia pola BIAS-u (DC) wynoszącego 1,8  $\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$  (dla napięcia 20 V). W przypadku zawiesin konieczne jest stosowanie komórek o większej grubości. W tych badaniach do oceny wzorcowej cieczy heterogenicznej ER LID 3354s zastosowano komórkę o grubości 50  $\mu\text{m}$ . Ciecz LID 3354s została wykorzystana do sprawdzenia poprawności działania zmodyfikowanego i przystosowanego do badań ER wiskozymetru rotacyjnego Brookfield DV-III Ultra [1]. Przy maksymalnym napięciu pola BIAS-u (DC) wynoszącym 35 V możliwe było osiągnięcie natężenia pola elektrycznego  $E = 700 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ . Pojemność pustej komórki wynosiła  $C_0 = 7,5 \text{ pF}$ .

Komórki pomiarowe (rys. 2) składały się z dwóch płasko-równoległych płytek szkła. Na szkło napyłone były elektrody, które przyjmują sygnał z analizatora. Do uzyskania różnej grubości komórek pomiarowych używano tzw. dystanserów szklanych [12]. Ze względu na specyfikę komórek pomiarowych do lutowania kontaktów zastosowano lutownicę ultradźwiękową USS 9200 szwajcarskiej firmy MBR Electronics. Przewody doprowadzające sygnał pomiarowy o różnej częstotliwości były wykonane z posrebrzanej miedzi beztlenowej, ich średnica to 0,25 mm.

Analizator HP 4192A firmy Hewlett Packard (USA) mierzy impedancję badanej próbki. Impedancję charakteryzują: rezystancja ( $R$  — opór bierny) oraz reaktancja ( $X$ ), zwana oporem czynnym [9]. Admitancja ( $Y$ ) jest odwrotnością impedancji  $Z$  i jest reprezentowana przez dwie składowe, czyli przez część rzeczywistą (konduktancję  $G$ ) i część urojoną (susceptancję  $B$ ), według następującego wzoru [9]:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R + j \cdot X} = G + j \cdot B = G + j \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C, \quad (1)$$

gdzie:  $Y$  — admitancja;  
 $Z$  — impedancja;  
 $R$  — rezystancja;  
 $j$  — jednostka urojona;  
 $X$  — reaktancja;  
 $G$  — konduktancja;  
 $B$  — susceptancja;  
 $\pi$  — stała matematyczna;  
 $f$  — częstotliwość elektrycznego pola pomiarowego;  
 $C$  — pojemność kondensatora wypełnionego dielektrykiem.

Konduktancja ( $G$ ) jest miarą podatności elementu na przepływ prądu elektrycznego i przewodności biernej, czyli susceptancji ( $B$ ). Dla znanych wymiarów przewodnika i konduktancji materiału, z jakiego został wykonany, jego konduktyność określa wzór:

$$\sigma = \frac{l \cdot G}{S} \quad \left[ \frac{\text{S}}{\text{m}} \right], \quad (2)$$

gdzie:  $l$  — grubość komórki,  
 $G$  — konduktancja (przewodność właściwa) materiału,  
 $S$  — pole przekroju poprzecznego elementu.

Po przekształceniu powyższego wzoru konduktancja ( $G$  — przewodność właściwa) może być obliczana ze wzoru:

$$G = \frac{S \cdot \sigma}{l}. \quad (3)$$

Natomiast część rzeczywistą przenikalności elektrycznej ( $\varepsilon$ ) obliczamy ze wzoru [9]:

$$\varepsilon = \frac{C^+}{C_0}, \quad (4)$$

gdzie:  $\varepsilon$  — część rzeczywista przenikalności elektrycznej, stała dielektryczna;  
 $C^+$  — zmierzona pojemność w równoległym schemacie zastępczym;  
 $C_0$  — pojemność pustego kondensatora.

Natomiast rezystancję ( $R$ ) można obliczyć ze wzoru:

$$R = \frac{1}{G} \quad [\Omega]. \quad (5)$$

Wymienione zależności są wykorzystywane przez program komputerowy przeznaczony do badań w tzw. spektroskopii dielektrycznej analizatorem impedancji HP 4192A firmy Hewlett Packard.

W celu prawidłowego wykonania badania należało wykonać następujące czynności:

- 1) sprawdzić połączenia elektryczne pomiędzy analizatorem a komputerem rejestrującym wyniki;
- 2) przygotować odpowiednią komórkę pomiarową: za pomocą lutownicy ultradźwiękowej nanieść kontakty niskotopliwej cyny, następnie tradycyjną lutownicą należy połączyć kable pomiarowe z kontaktami;
- 3) za pomocą analizatora impedancji dokonać pomiaru ( $C_0$ ) pustej komórki pomiarowej;

- 4) następnie za pomocą cienkiej pipety nanieść na komórkę badaną ciecz i odczekać ok. 20 min, aby komórka została całkowicie napełniona;
- 5) dokonać pomiaru ( $C^+$ ) komórki napełnionej: uruchomić komputer do realizacji danych, wybrać program do badania i postępować zgodnie z instrukcją analizatora impedancji [13];
- 6) po przeprowadzonym badaniu wyniki zostają zarejestrowane na twardej dysku PC.

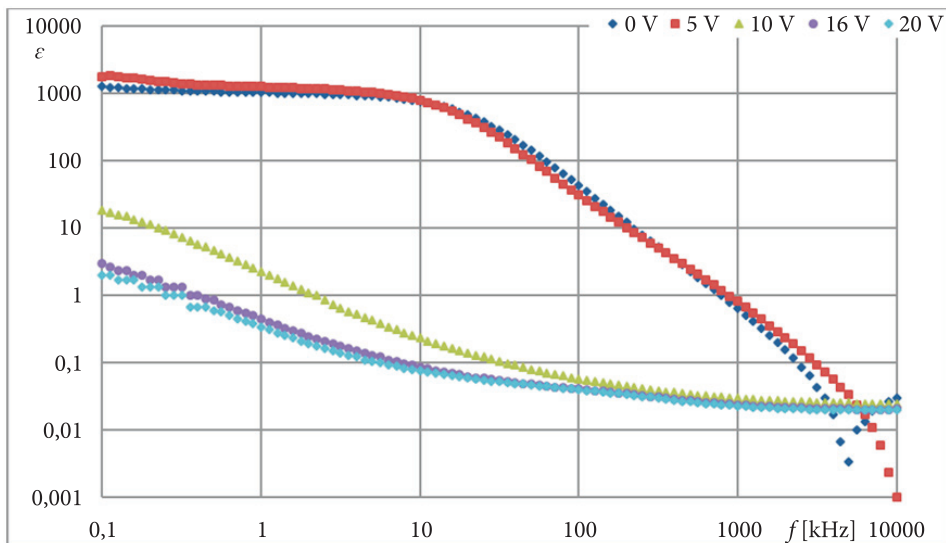
Na rysunku 3 przedstawiono kompletne stanowisko przygotowane do badań. Rejestrowano stałą dielektryczną ( $\epsilon$ ), rezystancję ( $R$ ) [ $\Omega$ ] i konduktywność ( $\sigma$ ) [ $S \cdot m^{-1}$ ] w funkcji częstotliwości ( $f$ ) [kHz] przyłożonego pola BIAS-u (DC) dla różnych wartości napięcia prądu, wybranych cieczy jonowych (CJ 001 i CJ 008), bazowych olejów smarnych (GP-1 i PAO-6) oraz ich mieszanin. Takie same pomiary wykonano również dla wzorcowej cieczy ER LID 3354s, która posłużyła do sprawdzenia i wzorcowania przystosowanego do badań ER wiskozymetru Brookfield DV-III Ultra [1].



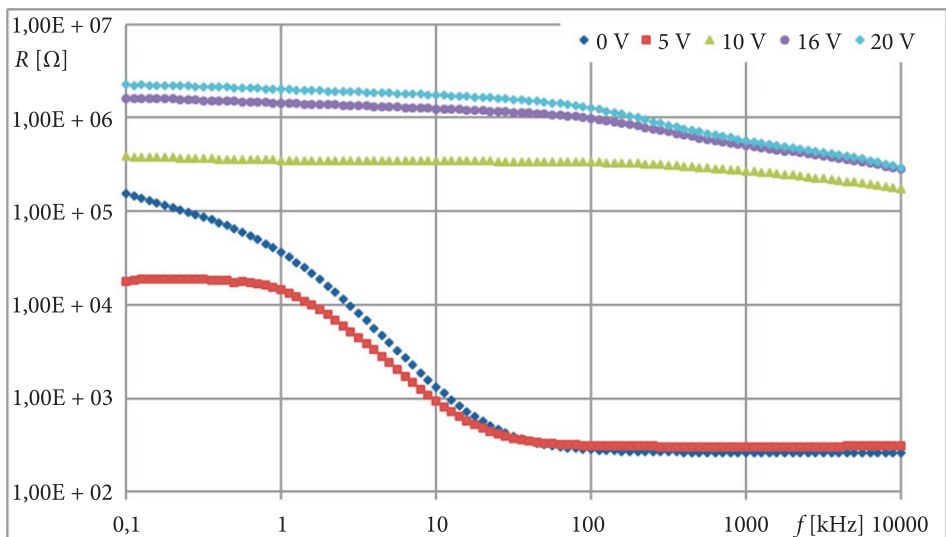
Rys. 3. Stanowisko do badań w spektroskopii dielektrycznej

### 3. Wyniki badań w spektroskopii dielektrycznej oraz ich analiza

Na kolejnych rysunkach (rys. 4÷24) przedstawiono wybrane charakterystyki:  $\epsilon = f(f)$ ,  $R = f(f)$  i  $\sigma = f(f)$  dla różnych wartości napięcia BIAS-u (DC) dla cieczy jonowych CJ 001 i CJ 008 (rys. 4÷9), olejów bazowych GP-1 + PAO-6 (rys. 10÷15) oraz ich mieszanin GP-1 + CJ 001 i PAO-6 + CJ 008 (rys. 16÷21), a także dla cieczy wzorcowej ER LID 3354s (rys. 22÷24).

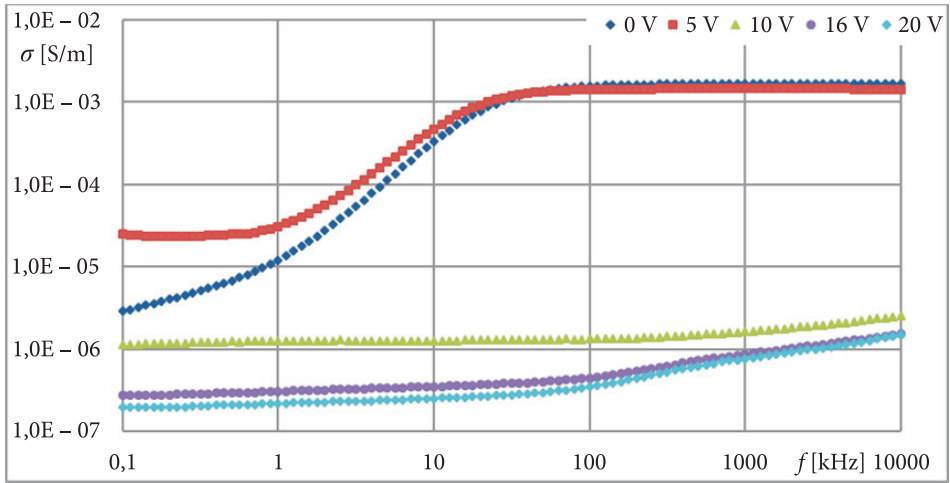


Rys. 4. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) cieczy jonowej CJ 001 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia BIAS-u (DC)

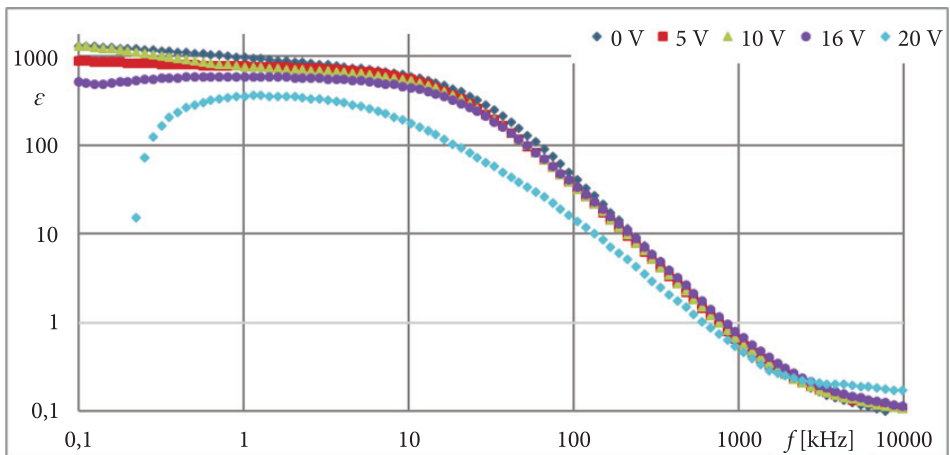


Rys. 5. Wykres zależności rezystancji ( $R$ ) cieczy jonowej CJ 001 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)

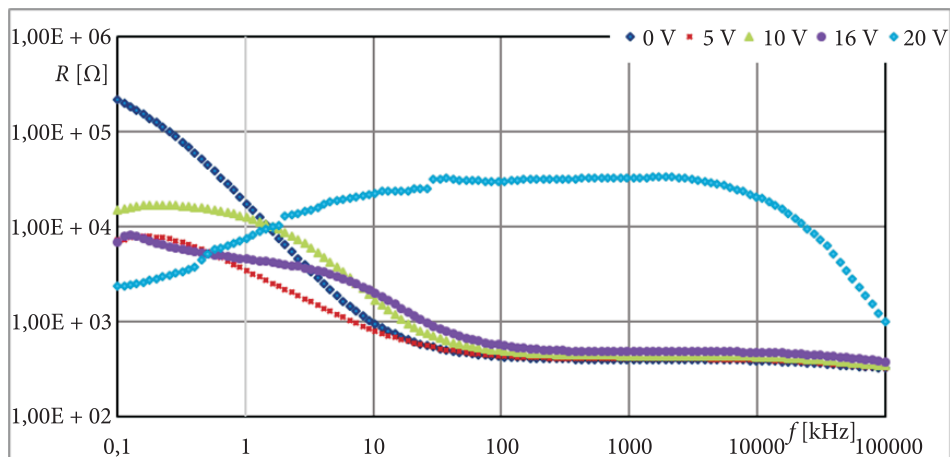




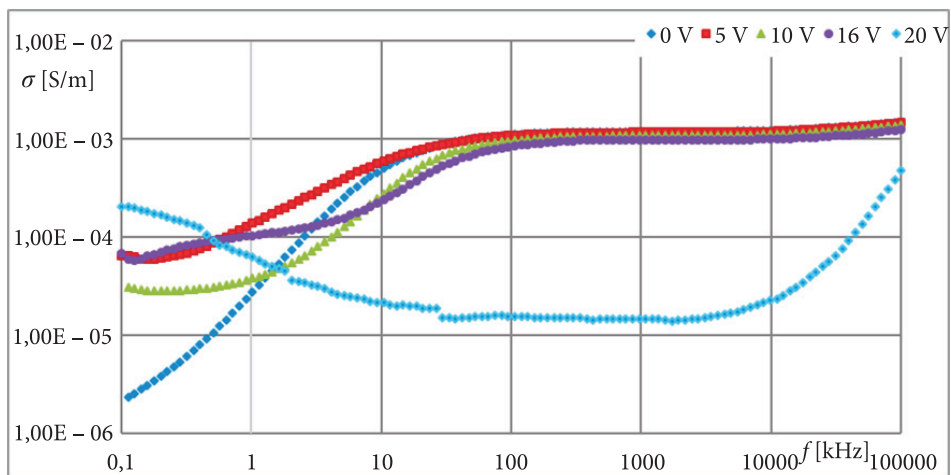
Rys. 6. Wykres zależności konduktywności ( $\sigma$ ) cieczi jonowej CJ 001 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



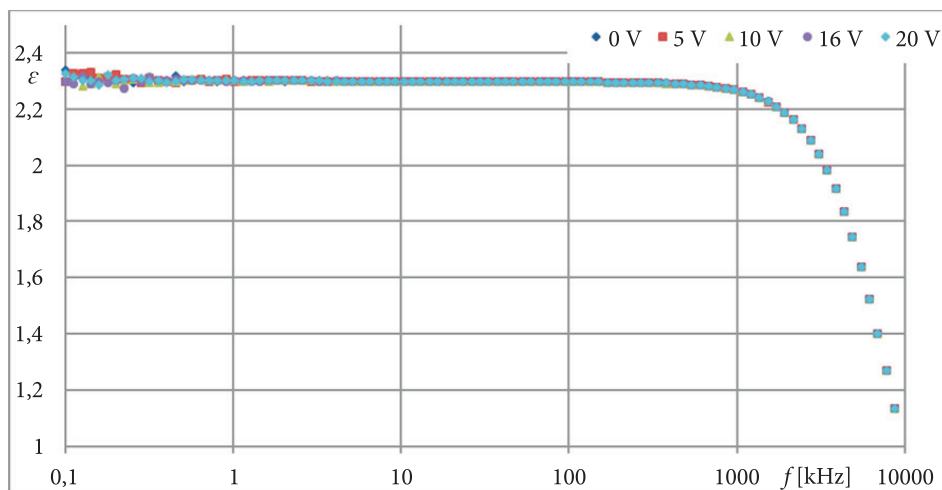
Rys. 7. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) cieczi jonowej CJ 008 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) napięcia pola BIAS-u (DC)



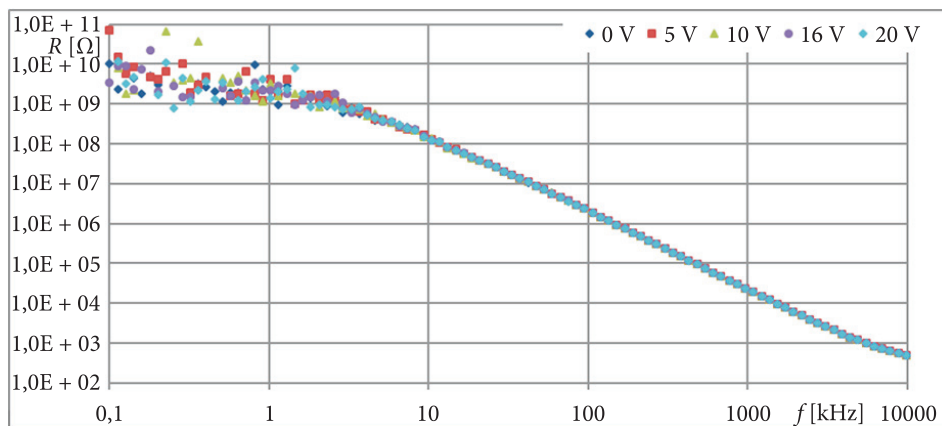
Rys. 8. Wykres zależności rezystancji ( $R$ ) cieczy jonowej CJ 008 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



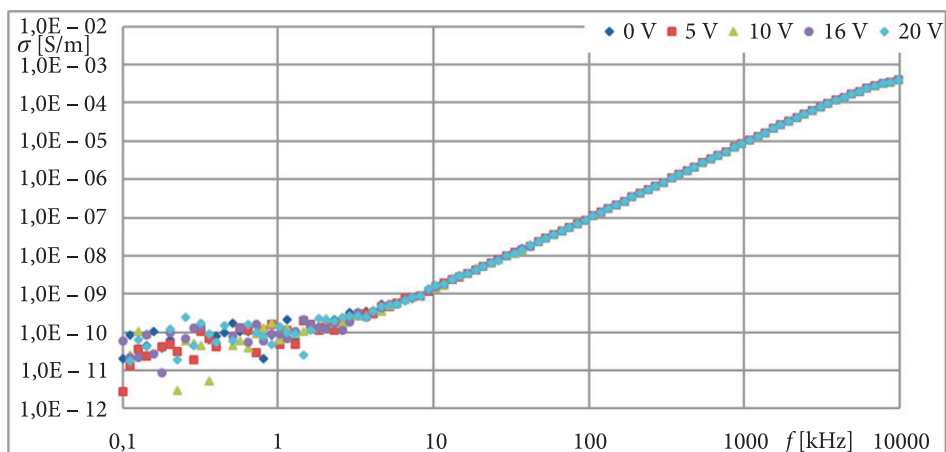
Rys. 9. Wykres zależności konduktywności ( $\sigma$ ) cieczy jonowej CJ 008 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



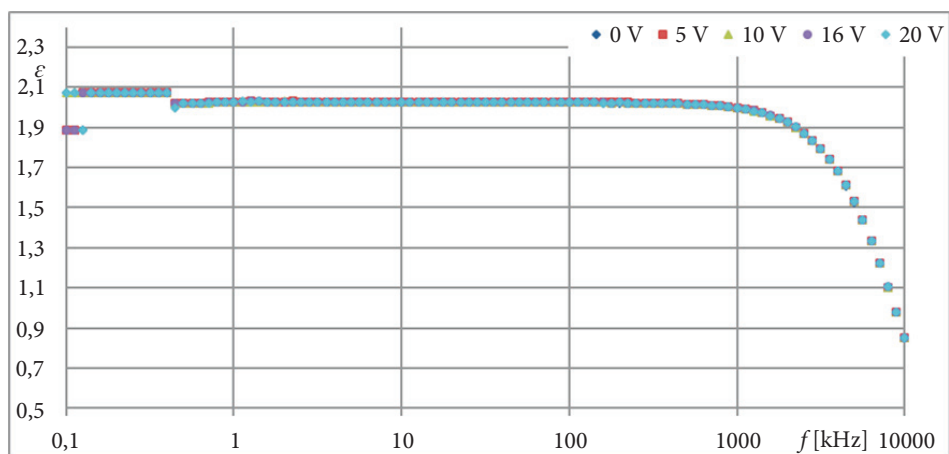
Rys. 10. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) oleju bazowego GP-1 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



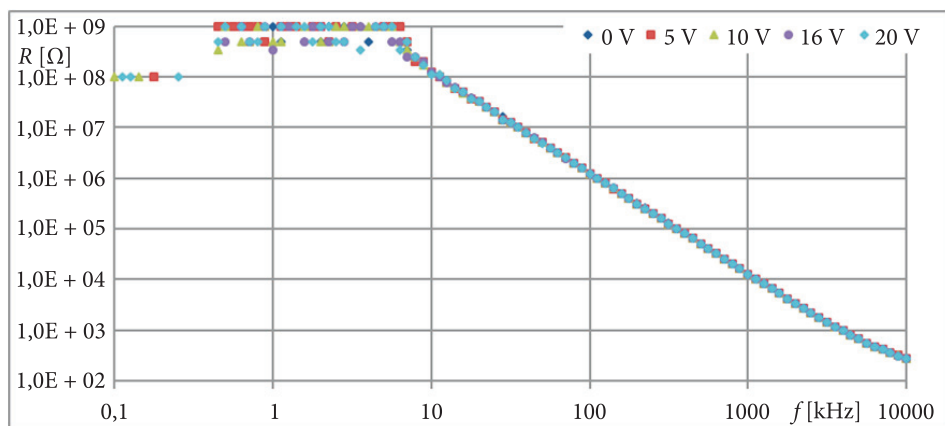
Rys. 11. Wykres zależności rezystancji ( $R$ ) oleju bazowego GP-1 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



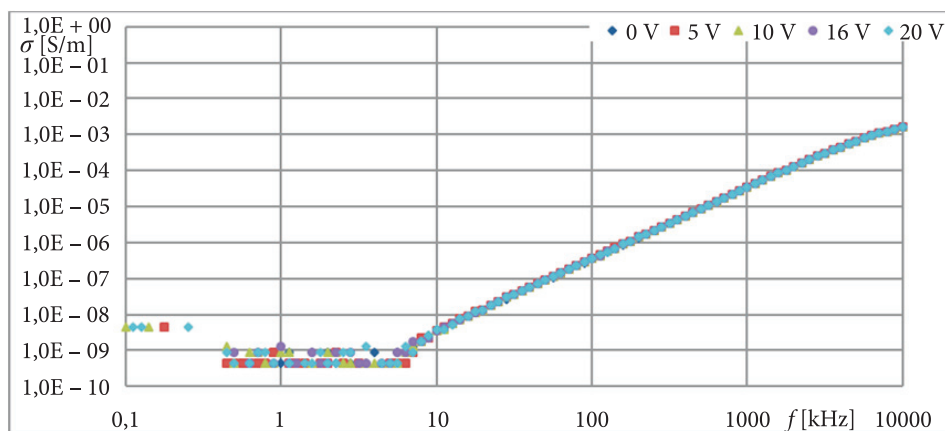
Rys. 12. Wykres zależności konduktywności ( $\sigma$ ) oleju bazowego GP-1 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



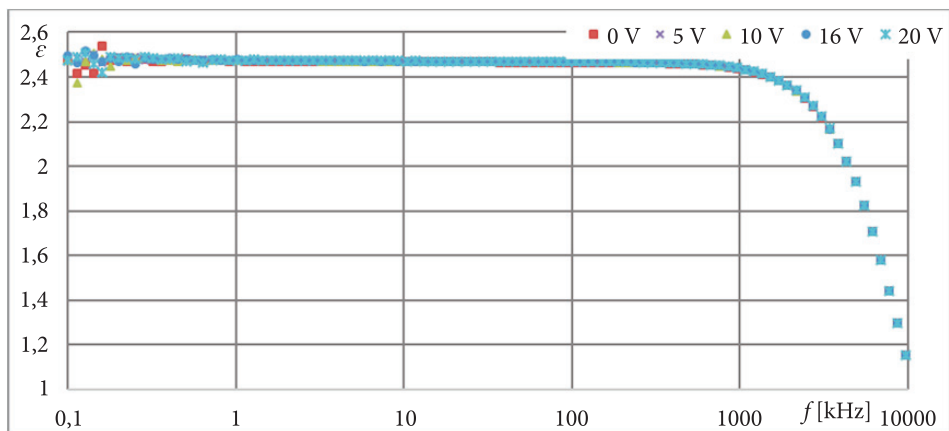
Rys. 13. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) oleju bazowego PAO-6 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia pola BIAS-u (DC)



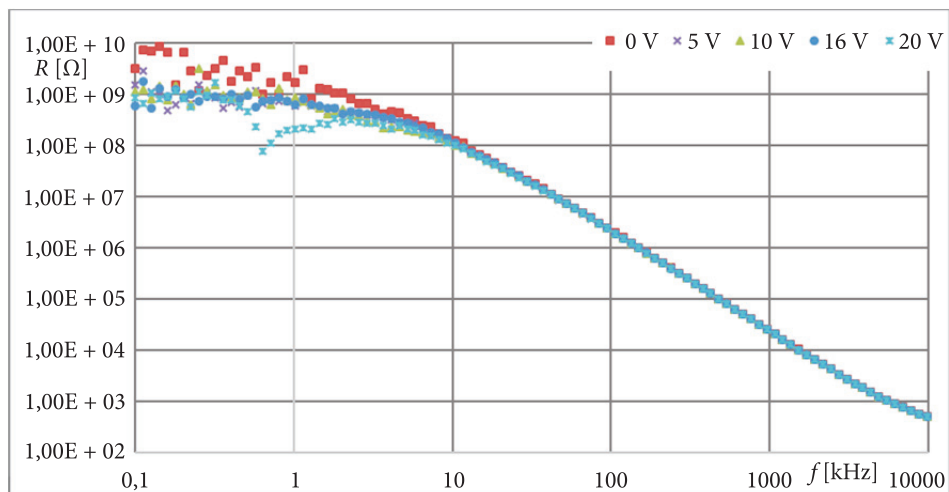
Rys. 14. Wykres zależności rezystancji ( $R$ ) oleju bazowego PAO-6 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



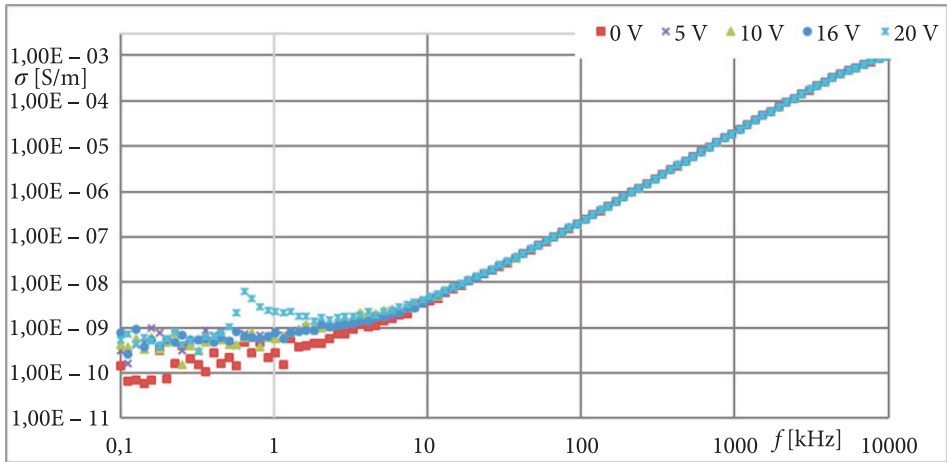
Rys. 15. Wykres zależności konduktywności ( $\sigma$ ) oleju bazowego PAO-6 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



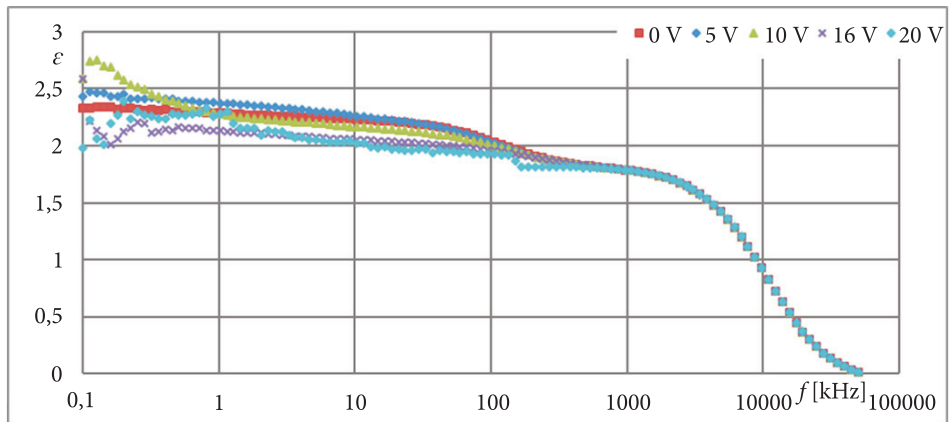
Rys. 16. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) mieszanki GP-1 + CJ 001 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



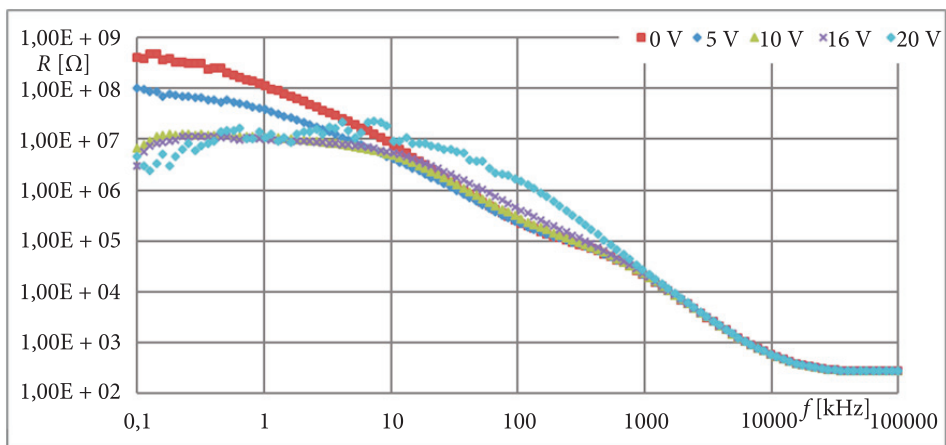
Rys. 17. Wykres zależności rezystancji ( $R$ ) mieszanki GP-1 + CJ 001 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



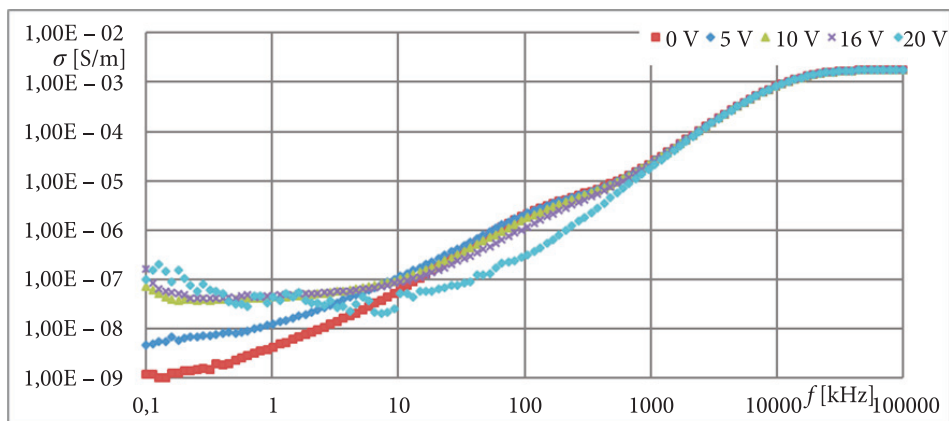
Rys. 18. Wykres zależności konduktywności ( $\sigma$ ) mieszaniny GP-1 + CJ 001 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



Rys. 19. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) mieszaniny PAO-6 + CJ 008 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)

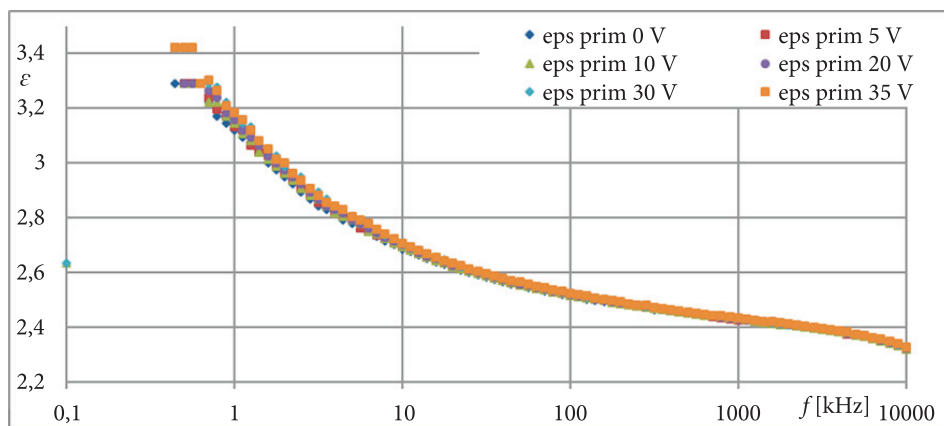


Rys. 20. Wykres zależności rezystancji ( $R$ ) mieszanki PAO-6 + CJ 008 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)

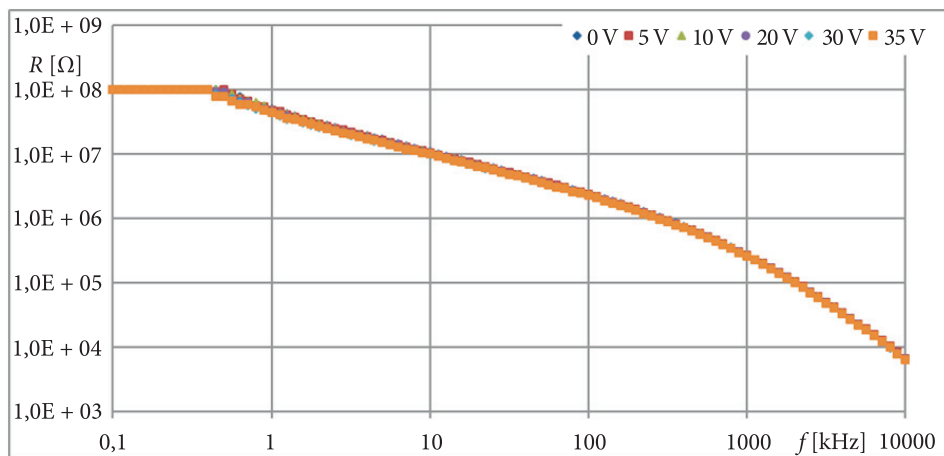


Rys. 21. Wykres zależności konduktywności ( $\sigma$ ) mieszanki PAO-6 + CJ 008 od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)

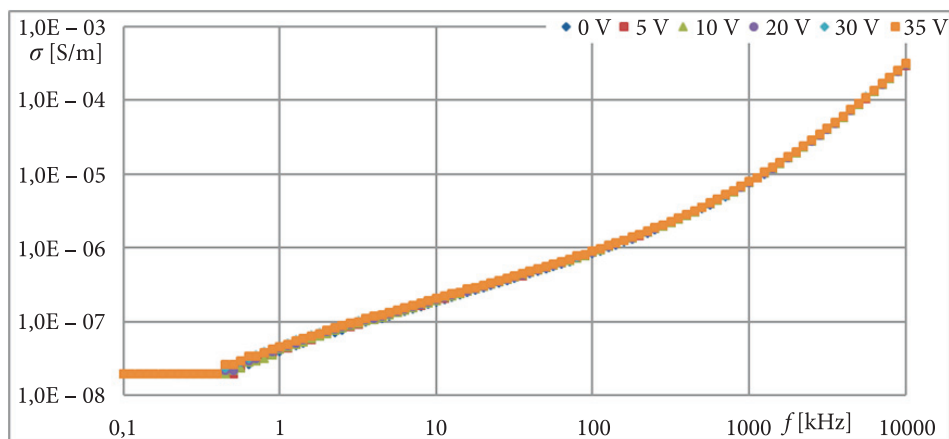




Rys. 22. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) cieczi wzorcowej ER LID 3354s od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)

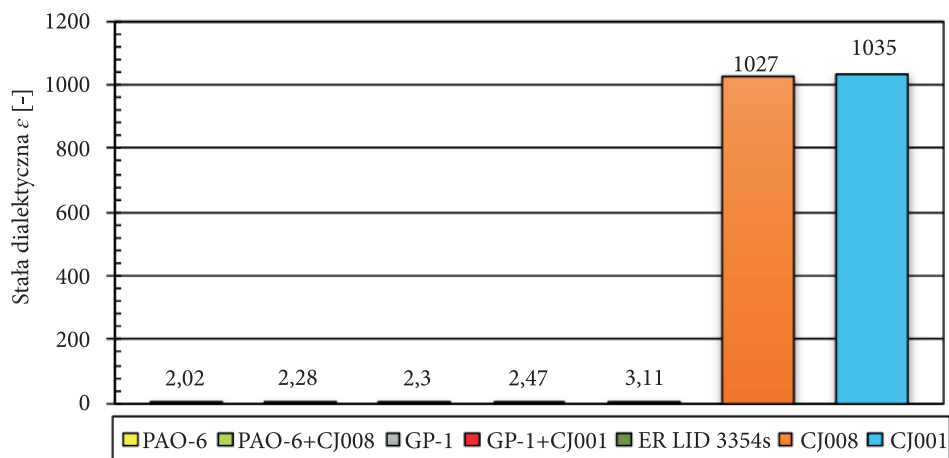


Rys. 23. Wykres zależności rezystancji ( $R$ ) cieczi wzorcowej ER LID 3354s od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)



Rys. 24. Wykres zależności konduktywności ( $\sigma$ ) cieczy wzorcowej ER LID 3354s od częstotliwości ( $f$ ) dla różnych wartości przyłożonego napięcia ( $U$ ) pola BIAS-u (DC)

W celu zebrania wyników ułatwiających wstępną analizę stanu określonego przez tzw. wartości rzeczywiste [9], wymieniane powszechnie w literaturze, zostały one podane (zarejestrowane) dla częstotliwości  $f = 1$  kHz oraz przedstawione poniżej w tabeli 1 i na rysunkach 25÷27. Taka wstępna analiza może być adekwatna tylko w przypadku czystych cieczy dielektrycznych i izolujących o bardzo małej i stabilnej wartości ( $\epsilon$ ) i ( $\sigma$ ) i dużej wartości rezystancji ( $R$ ). W przypadku badanych w tej pracy cieczy jonowych oraz ich mieszanin z olejami bazowymi musi być przeprowadzona szczegółowa analiza przebiegu charakterystyk ( $\epsilon$ ), ( $R$ ) i ( $\sigma$ ) w funkcji ( $f$ ) i ( $U$ ). Zaznaczone w tabeli 1 znakiem (~) niektóre wartości oznaczają ich średnią i niestabilną wartość przy  $f = 1$  kHz.



Rys. 25. Stała dielektryczna ( $\epsilon$ ) olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin

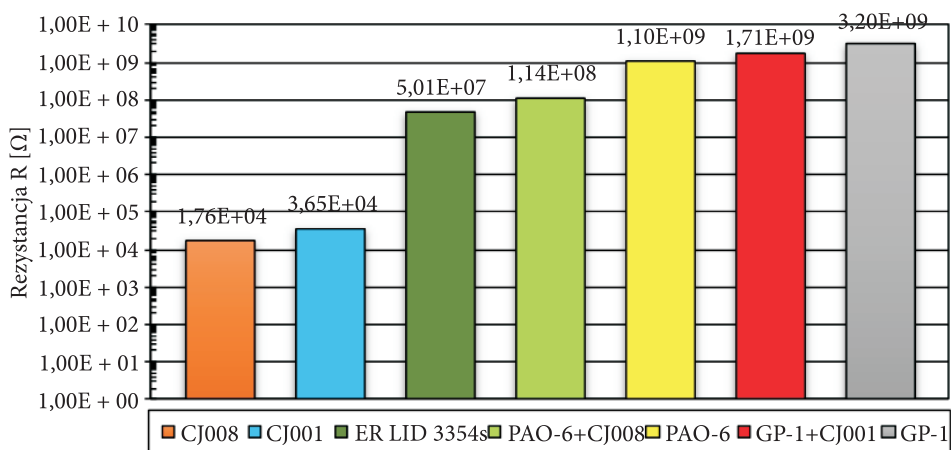
TABELA 1

Zestawienie wyników pomiarów ( $\epsilon$ ), ( $R$ ), ( $\sigma$ ) cieczy jonowych, olejów bazowych oraz ich mieszanin przy wartości  $f = 1$  kHz

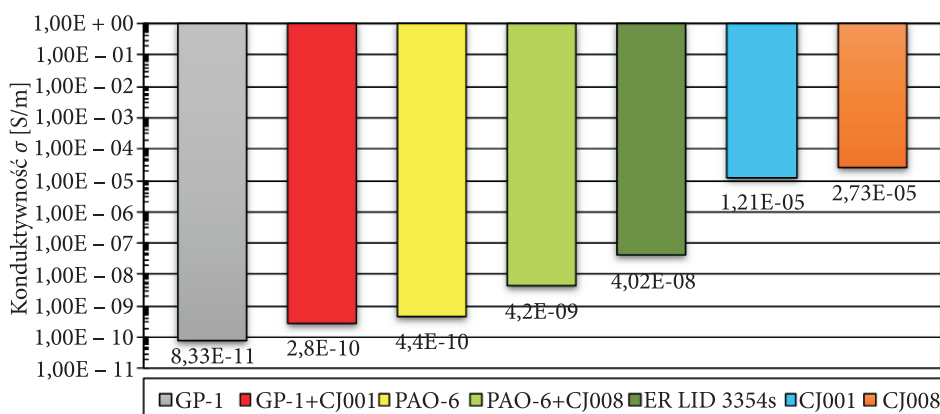
Nazwa badanej próbki	Napięcie $U$ [V]	Stała dielektryczna $\epsilon$	Rezystancja $R$ [ $\Omega$ ]	Konduktywność $\sigma$ [ $S \cdot m^{-1}$ ]
CJ 001	0	1 035	$3,65 \cdot 10^4$	$1,21 \cdot 10^{-5}$
	10	2,29	$3,52 \cdot 10^5$	$1,24 \cdot 10^{-6}$
	20	0,34	$2,01 \cdot 10^6$	$2,18 \cdot 10^{-7}$
CJ 008	0	1 027	$1,76 \cdot 10^4$	$2,73 \cdot 10^{-5}$
	10	841	$0,61 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
	20	354	$8,66 \cdot 10^3$	$6,26 \cdot 10^{-5}$
GP-1	0	2,3	$\sim 3,2 \cdot 10^9$	$\sim 9,33 \cdot 10^{-11}$
	10	2,3	$\sim 2,39 \cdot 10^9$	$\sim 6,23 \cdot 10^{-11}$
	20	2,3	$\sim 1,42 \cdot 10^9$	$\sim 3,41 \cdot 10^{-11}$
PAO-6	0	2,02	$\sim 9,8 \cdot 10^8$	$\sim 9,4 \cdot 10^{-10}$
	10	2,02	$\sim 7,02 \cdot 10^8$	$\sim 7,81 \cdot 10^{-10}$
	20	2,02	$\sim 5,1 \cdot 10^8$	$\sim 4,32 \cdot 10^{-10}$
GP-1 + CJ 001	0	2,47	$\sim 1,71 \cdot 10^9$	$\sim 2,80 \cdot 10^{-10}$
	10	2,47	$\sim 8,48 \cdot 10^8$	$\sim 5,66 \cdot 10^{-10}$
	20	2,47	$\sim 2,09 \cdot 10^8$	$\sim 2,30 \cdot 10^{-9}$
PAO-6 + CJ 008	0	2,28	$1,14 \cdot 10^8$	$4,2 \cdot 10^{-9}$
	10	2,28	$1,1 \cdot 10^7$	$4,35 \cdot 10^{-8}$
	20	2,29	$1,07 \cdot 10^7$	$4,35 \cdot 10^{-8}$
ER LID 3354s	0	3,13	$5,01 \cdot 10^7$	$4,12 \cdot 10^{-8}$
	10	3,14	$4,56 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^{-8}$
	20	3,15	$4,55 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^{-8}$

Z uzyskanych wyników określających stałą dielektryczną ( $\epsilon$ ) widać (tab. 1), że obydwie cieczy jonowe wykazały podobną wartość stałej dielektrycznej ( $\epsilon$ ). Ciecz jonowa CJ 008, tj. triheksyloctetradecylofosfoniowy bis(trifluorometylosulfonylo)imid, przy  $f = 1$  kHz i zerowym napięciu BIAS-u (DC), miała wartość  $\epsilon \approx 1027$ . Natomiast ciecz jonowa CJ 001, tj. tetrafluoroboran 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazolowy, miała tę wartość nieco większą ( $\epsilon \approx 1035$ ). Zatem różnica była nieistotna i na podstawie tylko tej wartości można byłoby stwierdzić, że właściwości dielektryczne obu cieczy są takie same. Jednak zwiększenie napięcia BIAS-u (DC) powodowało znacznie bardziej gwałtowny i intensywny spadek wartości ( $\epsilon$ ) w przypadku cieczy jonowej CJ 001 niż cieczy jonowej CJ 008. To zróżnicowanie może wynikać z różnej liczby sparowanych jonów w obu cieczach i różnej ich ruchliwości [14, 15]. Co do zasady jony takie mają stosunkowo małą ruchliwość i dają wkład do przenikalności dla stosunkowo małych częstotliwości. Przyłożenie pola BIAS-u (DC) prawdopodobnie

powoduje jakieś „wypułkowanie” jonów i w następnych sekwencjach dla dużych napięć BIAS-u nie dają one już wkładu do ( $\epsilon$ ) dla małych częstotliwości pola pomiarowego. Proces ten dotyczy obu cieczy jonowych, przy czym jest znacznie bardziej intensywny w CJ 001 niż w CJ 008 (rys. 4 i 7). Może to być kolejna pośrednia przyczyna uzyskania słabszego efektu ER dla mieszaniny zawierającej ciecz jonową CJ 001 [1]. Wartości ( $\epsilon$ ) tej cieczy przy  $f = 1$  kHz i dla  $U \geq 10$  V osiągały zakres typowy dla cieczy dielektrycznych i izolujących. W przypadku CJ 008 nawet przy  $U = 20$  V stała dielektryczna była nadal bardzo duża, sto razy większa niż dla CJ 001.



Rys. 26. Rezystancja ( $R$ ) olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin

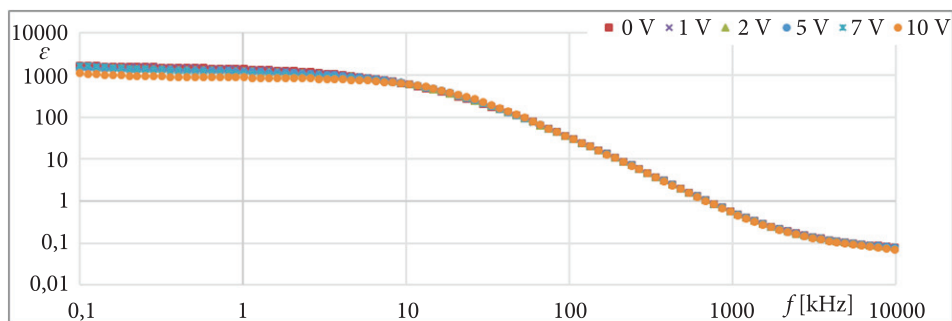


Rys. 27. Konduktywność ( $\sigma$ ) olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin

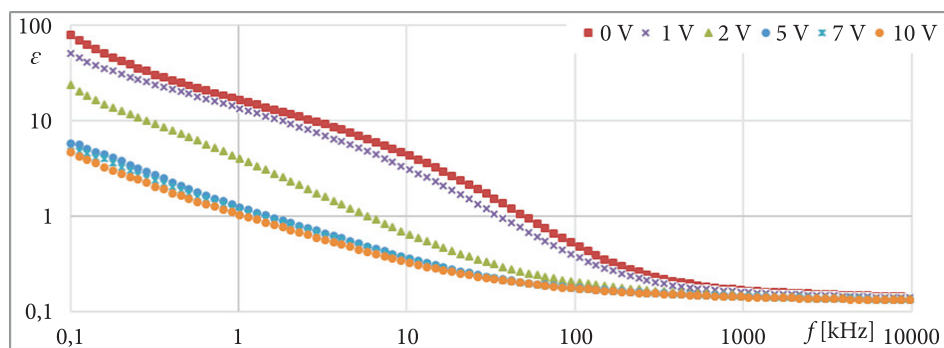
Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że z charakterystyk  $\varepsilon = f(f)$  dla cieczy jonowych wynika ważny wniosek, że pomiary powyżej 10 kHz mają już wątpliwą analityczną przydatność, a powyżej 100 kHz nie mają większego sensu, ponieważ są one zniekształcone przez właściwości komórki (tzw. częstotliwość odcięcia) [9, 12].

Przebieg tych charakterystyk świadczy jednak o silnym wpływie pola BIAS-u (DC) na obie ciecze jonowe. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia [1], że duże pole BIAS-u (DC) wpływa destrukcyjnie na ciecze jonowe i zmienia ich właściwości. W badanym przypadku większy wpływ ma na ciecz jonową CJ 001 niż na ciecz jonową CJ 008.

W celu dokładniejszego rozpoznania wpływu mniejszych wartości napięcia BIAS-u (DC) na przebieg charakterystyki  $\varepsilon = f(f)$  przebadano dodatkowo ciecz jonową CJ 008 w spektroskopii dielektrycznej z komórkami ITO o grubości ok. 12  $\mu\text{m}$ . Pomiar wykonano w zakresie częstotliwości takiej samej jak poprzednio, tj. 0,1 ÷ 10 000 kHz, ale dla mniejszych napięć BIAS-u (DC), tj. od 0 do 10 V (0,1; 2; 5; 7; 10 V). Do tej próby wykorzystano ciecz jonową CJ 008 o mniejszej skłonności do zmian ( $\varepsilon$ ) pod wpływem napięcia pola BIAS-u (tab. 1), dającą w mieszaninie z PAO-6 trzykrotnie większy efekt ER niż mieszanina oleju GP-1 z cieczą jonową CJ 001 [1]. Poniżej przedstawiono wybrany przykład pomiarów części rzeczywistej przenikalności elektrycznej cieczy jonowej CJ 008 w funkcji częstotliwości ( $f$ ) pola pomiarowego dla małych napięć BIAS-u (DC) w zakresie  $U = 0 \div 10$  V (rys. 28). W celu zaobserwowania, czy przyłożone pole BIAS-u (DC) wpływa na dalszą historię próbki, wykonano drugi (kolejny) pomiar tej samej próbki cieczy jonowej CJ 008 — dla tych samych pól BIAS-u (DC) (rys. 29).



Rys. 28. Wyniki pierwszego pomiaru zależności przenikalności elektrycznej ( $\varepsilon$ ) od częstotliwości ( $f$ ) dla próbki cieczy CJ 008 w polu BIAS-u (DC) o małym napięciu ( $U = 0 \div 10$  V)



Rys. 29. Wyniki drugiego (następnego) pomiaru zależności przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) od częstotliwości ( $f$ ) dla próbki cieczy CJ 008 w polu BIAS-u (DC) o małym napięciu ( $U = 0 \div 10$  V)

Pomiary takie jak pokazano na rysunkach 28 i 29 powtarzano w różnym czasie i w nieco odmiennych warunkach otoczenia, zawsze uzyskując wyniki wykazujące tę samą tendencję. Potraktowanie cieczy CJ 008 polem BIAS-u (DC) nie powodowało dużych zmian tylko dla małych napięć  $1 \div 2$  V, tzn. że charakterystyki przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości były z reguły podobne, a czasami takie same. Zdarzało się jednak, że charakterystyki dla małych napięć  $U \leq 5$  V bywały „podbite” (np. rys. 4 i 6) — co może być spowodowane zmienną ruchliwością jonów. Generalnie zwiększanie napięcia BIAS-u (DC) powodowało, że przenikalność elektryczna cieczy malała, przy czym mogło to być zmalenie o zróżnicowanej wartości i przebiegu, nawet w przypadku tej samej cieczy, z tych samych powodów co powyżej. Natomiast z rysunku 29 wynika, że wcześniejsze przyłożenie napięcia stałego spowodowało duże zmiany. Zmierzone wartości części rzeczywistej przenikalności elektrycznej są wielokrotnie mniejsze — w podanym przykładzie na rysunkach 28 i 29 nawet prawie stukrotnie mniejsze dla  $U = 0$  i  $f = 1$  kHz. Dla tej częstotliwości ( $f$ ) i  $U \geq 2$  V wartości ( $\epsilon$ ) osiągnęły zakres typowy dla cieczy dielektrycznych i izolujących. Zatem ponowne przyłożenie napięcia pola BIAS-u do tej samej próbki cieczy CJ 008 przyspieszyło proces destrukcji i doprowadziło do takiego samego stanu jak w CJ 001, która już przy jednorazowym działaniu pola BIAS-u uległa takiej destrukcji.

Zupełnie inaczej zachowywały się oleje bazowe PA0-6 i GP-1. Ich stałe dielektryczne były stabilne zarówno w funkcji przyrostu napięcia stałego pola BIAS-u (DC), jak i w funkcji jego częstotliwości ( $f$ ), gdy rejestrowano szerokie *plateau* nawet powyżej 100 kHz (rys. 10 i 13), i wynosiły odpowiednio 2,02 i 2,3 (tab. 1). Oznacza to, że właściwości dielektryczne obu olejów bazowych nie zależą od przyłożonego pola BIAS-u. Zwiększenie pola BIAS-u (DC) nie powodowało żadnych zmian wartości stałej dielektrycznej obu olejów bazowych. Z dielektrycznego punktu widzenia są to zupełnie inne substancje niż wcześniej opisane cieczy jonowe charakteryzujące się znaczną konduktywnością. Oleje bazowe PA0-6 i GP-1 są nieprzewodzące, co potwierdza ich przydatność jako cieczy izolujących w mieszaninach ER.

W przypadku badanych mieszanin GP-1 + CJ 001 i PAO-6 + CJ 008 zauważono niewielki wzrost wartości stałej dielektrycznej  $\epsilon$  w obszarze stabilnego *plateau* (rys. 16 i 19). Dla mieszaniny GP-1 + CJ 001 wzrost ten wyniósł 0,17 w stosunku do oleju bazowego GP1, dla którego  $\epsilon = 2,3$  (tab. 1), i był niemal tak samo stabilny w całym zakresie *plateau* jak w przypadku czystego GP-1. Nieco większy wzrost wartości stałej dielektrycznej zanotowano dla mieszaniny PAO-6 + CJ 008, tj. o 0,26 w stosunku do oleju bazowego PAO-6, dla którego  $\epsilon = 2,02$  (tab. 1). W tym przypadku *plateau* nie było już takie stabilne. Notowano nieznaczny spadek ( $\epsilon$ ) w przedziale 0÷100 kHz i równocześnie nieustabilizowane wartości ( $\epsilon$ ) dla różnych wartości ( $U$ ), niekoniecznie związane z przyrostem napięcia. Z dielektrycznego punktu widzenia ta niewielka domieszka cieczy jonowych praktycznie nie przyniosła bardzo znaczącej zmiany, zatem podwyższanie wartości napięcia BIAS-u (DC) od 0 do 20 V nie wpływało znacząco na wynik pomiarów stałej dielektrycznej badanych mieszanin (rys. 16 i 19) — podobnie jak czystych olejów bazowych (rys. 10 i 13).

Jednak w przypadku mieszaniny PAO-6 + CJ 008 (rys. 19) można zauważyć, że pod wpływem działania napięcia  $U > 0$  notowano raz spadek, a raz przyrost wartości ( $\epsilon$ ), oznaczający ciągłą zmianę właściwości dielektrycznych spowodowaną prawdopodobnie chaotycznym ruchem jonów. Na rysunku 22 przedstawiono dla celów porównawczych zależności ( $\epsilon$ ) od częstotliwości ( $f$ ) dla cieczy ER LID 3354s w zakresie od 0 do 35 V napięcia stałego pola BIAS-u (DC). Ciecz ta ma bardzo dużą odporność na działanie BIAS-u (DC), jednak nie wykazuje *plateau* w funkcji przyrostu częstotliwości ( $f$ ), ponadto jej stała dielektryczna ( $\epsilon$ ) zarejestrowana przy  $f = 1$  kHz jest trochę niestabilna (3,11÷3,15) przy zmianie napięcia pola BIAS-u – jednak bez wyraźnej zaznaczonej tendencji. Objaw ten to prawdopodobnie wynik nierównomiernej dyspersji stałych cząstek polimerowych w oleju bazowym cieczy ER LID 3354s [11]. Przy nieco większych częstotliwościach ( $f$ ) objaw ten zanika, a stała dielektryczna ( $\epsilon$ ) niezależnie od przyłożonego napięcia ma tę samą wartość stale łagodnie malejącą do wartości ok. 2,5 przy ok. 100 kHz (rys. 22). Równocześnie, ze spadkiem ( $\epsilon$ ) w funkcji ( $f$ ), rosła łagodnie konduktywność ( $\sigma$ ) i malała odpowiednio rezystancja ( $R$ ) (rys. 23 i 24).

Wartości rezystancji ( $R$ ) zobrazowane na rysunku 26 i w tabeli 1 wskazują, że najwyższą oporność posiadał silikonowy olej bazowy GP-1, tj.  $R = 3,2 \cdot 10^9 \Omega$ , przy  $f = 1$  kHz i  $U = 0$  V. W zakresie  $f = 0,1 \div 1$  kHz widać duże rozproszenie wyników, a zakres pomiarowy stabilizuje się wraz ze wzrostem częstotliwości od ok.  $f = 5$  kHz (rys. 11), jednak wartości „rzeczywiste” przyjmuje się dla  $f = 1$  kHz. Wzrost napięcia pola BIAS-u (DC) spowodował spadek oporności cieczy GP-1 i dla  $U = 20$  V wartość ta wynosiła tylko  $1,42 \cdot 10^9 \Omega$ . Drugą cieczą co do wartości rezystancji okazała się mieszanina oleju bazowego GP-1 + CJ 001, której  $R = 1,71 \cdot 10^9 \Omega$ . Niewielka domieszka CJ 001, tj. tetrafluoroboranu 1-metylo-3-oktyloksy-metylo-imidazolo-wego, spowodowała obniżenie wartości rezystancji o 1,49 w stosunku do samego oleju bazowego GP-1. Podobnie jak przy czystym oleju bazowym GP-1 oporność

malą wraz ze wzrostem pola BIAS-u (DC) i dla  $U = 20$  V,  $R = 2,09 \cdot 10^8 \Omega$ . Same charakterystyki przebiegu  $R = f(f)$  dla GP-1 oraz GP-1 + CJ 001 są bardzo podobne (rys. 11 oraz rys. 17). Możemy zauważyć również duże rozproszenie wyników w zakresie do  $f \leq 1$  kHz, jednak przy obecności niewielkiej ilości CJ 001 (rys. 17) widać, że „stabilizacja” wyników jest nieco opóźniona i występuje od ok.  $f = 10$  kHz, a przy samym oleju GP-1 widoczna była od  $f = 5$  kHz (rys. 11). Kolejną, trzecią co do wielkości najwyższą wartość zmierzono dla syntetycznego oleju bazowego PAO-6, tj. polialfaolefowego, którego wartość oporności wyniosła  $R = 9,8 \cdot 10^8 \Omega$ . Podobnie jak poprzednio niewielka domieszka CJ 008 spowodowała obniżenie wartości wyjściowej, która wyniosła  $R = 1,14 \cdot 10^8 \Omega$  (rys. 20). W tej mieszaninie niewielka obecność cieczy jonowej CJ 008 spowodowała większy spadek oporności, obrazując dużą przewodność cieczy jonowej CJ 008, tj. triheksylotetradecylofosfoniowego bis(trifluorometylosulfonylo)imidu (rys. 8). W samym oleju bazowym PAO-6 widzimy (rys. 14), że „stabilizacja” wyników następuje przy wartości ok.  $f = 10$  kHz. Można zauważyć tu zależność podobną jak w stosunku do mieszaniny GP-1 + CJ 001: niewielka zawartość cieczy jonowej CJ 008 spowodowała „opóźnienie stabilizacji” wyników. Jednak dla mieszaniny PAO-6 + CJ 008 występuje ona znacznie później, dopiero dla wartości  $f > 100$  kHz (rys. 20). Podobnie jak poprzednio w obu przypadkach wraz ze wzrostem natężenia pola BIAS-u (DC) wartości ( $R$ ) maleją. Jednak dla mieszaniny PAO-6 + CJ 008 można zaobserwować anomalie występujące przy  $U > 10$  V, polegające na „podbiciu” charakterystyk  $R = f(f)$  w zakresie powyżej 10 kHz (rys. 8 i rys. 20).

Zawieszona ciecz wzorcowa LID 3354s przyjęła wartość  $R = 5,01 \cdot 10^7 \Omega$  przy  $f = 1$  kHz i  $U = 0$  V. Przebieg jej zależności ( $R$ ) od częstotliwości ( $f$ ) znacznie odbiega od pozostałych. Na rysunku 23 możemy zauważyć, że wartości rezystancji w całym zakresie częstotliwości, tj.  $f = 0,1 \div 10\,000$  kHz, bez względu na wartości ( $U$ ) przybierają podobne albo tożsame wartości, co świadczy o odpowiedniej jakości cieczy LID 3354s jako cieczy ER. Najniższą wartość rezystancji zaobserwowano zgodnie z przewidywaniem w obu czystych cieczach jonowych, których wartości wynosiły dla CJ 001:  $R = 3,65 \cdot 10^4 \Omega$  i dla CJ 008:  $R = 1,76 \cdot 10^4 \Omega$  przy  $f = 1$  kHz i  $U = 0$  V (rys. 5, 8, 26, tab. 1).

Ostatnim zarejestrowanym parametrem była konduktywność ( $\sigma$ ), czyli parametr przeciwstawny rezystancji ( $R$ ). Przedstawione w tab. 1 oraz na rys. 27 wyniki wskazują odpowiednio przeciwstawne wartości do oporności ( $R$ ). Najwyższą wartość przewodnictwa elektrycznego uzyskała ciecz jonowa CJ 008, tj. triheksylotetradecylofosfoniowy bis(trifluoro-metylosulfonylo)imid, którego wartość wynosiła  $\sigma = 2,73 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . W zakresie częstotliwości  $f = 1 \div 10$  kHz (rys. 9) widoczne są liczne „zawierania” krzywych będące wynikiem chaotycznych ruchów jonów w polu elektrycznym, nasilających się wraz ze wzrostem ( $U$ ). Początkowo przy  $U = 0$  V wraz ze wzrostem ( $f$ ) konduktywność ( $\sigma$ ) rośnie. Następnie przy wszystkich  $U > 0$



charakterystyki są „podbite”. Taki stan dotyczył szczególnie cieczy jonowej CJ 008 oraz mieszaniny PAO-6 + CJ 008. Druga co do wartości ( $\sigma$ ) jest ciecz jonowa CJ 001, tj. tetrafluoroboran 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazolowy, dla której wartość  $\sigma = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Na rysunku 6 możemy zauważyć, że początkowo przy  $U = 0 \text{ V}$  wraz ze wzrostem częstotliwości ( $f$ ) konduktywność ( $\sigma$ ) wzrasta. Następnie przy  $U = 5 \text{ V}$  następuje „podbicie” tych wyników. Kolejne zwiększanie napięcia pola BIAS-u (DC) powoduje znaczny spadek wartości konduktywności ( $\sigma$ ) i przy  $U = 20 \text{ V}$  i  $f = 1 \text{ kHz}$  konduktywność wyniosła  $\sigma = 2,18 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  (rys. 6).

Kolejną grupą olejów charakteryzujących się całkiem odmiennymi charakterystykami  $\sigma = f(f)$  (w porównaniu do cieczy jonowych) są oleje bazowe GP-1, PAO-6. Przebieg ich charakterystyk (rys. 12 i rys. 15) jest typowy dla cieczy dielektrycznych. Dla silikonowego oleju bazowego GP-1 wartość przewodności elektrycznej okazała się najniższa, tj.  $\sigma = 9,33 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , jednak niewielka domieszka silnie przewodzącej cieczy jonowej CJ 001 spowodowała znaczny wzrost przewodnictwa elektrycznego do wartości  $\sigma = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Badania przeprowadzone w spektroskopii dielektrycznej pozwoliły na uzyskanie charakterystyk określających zmienność stałych dielektrycznych ( $\epsilon$ ) oraz rezystancji ( $R$ ) i konduktywności ( $\sigma$ ) w funkcji częstotliwości ( $f$ ) stałego pola elektrycznego BIAS-u (DC) dla różnych wartości napięcia ( $U$ ). Badaniom poddano obie mieszaniny, tj. GP-1 + CJ 001 (silikonową ciecz tłumiącą zawierającą 2% (v/v) tetrafluoroboranu 1-metylo-3-oktyloksy-metyloimidazolowego) i PAO-6 + CJ 008 (bazowy olej polialfaolefinowy zawierający 2% (v/v) triheksyloctetradecylofoniowego bis(trifluorometylosulfonyloimidu), dla których w pierwszym etapie [1] stwierdzono występowanie efektu elektroteologicznego w zakresie do  $E = 0,2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , który jednak zanikał przy większej wartości ( $E$ ) i był krótkotrwały. Uzyskane wyniki potwierdziły destrukcyjny wpływ stałego pola elektrycznego na mieszaniny zawierające ciecz jonową. Objawy zmiany struktury wewnętrznej badanych mieszanin pod wpływem zewnętrznego stałego pola elektrycznego są szczególnie widoczne i wymowne w przypadku powtarzanych testów na tych samych próbkach, w których stwierdzono ewidentny wpływ pierwotnie przyłożonego pola BIAS-u na dalsze zachowanie w polu elektrycznym (rys. 28 i 29). Tylko bardzo małe wartości napięć ( $1 \div 2 \text{ V}$ ) nie spowodowały znaczących zmian (destrukcji wewnętrznej struktury mieszanin). Zwiększanie napięcia BIAS-u (DC) powodowało coraz większe i coraz szybsze zmiany objawiające się m.in. spadkiem wartości ( $\epsilon$ ) w funkcji częstotliwości ( $f$ ), aż do zakresu typowego dla cieczy dielektrycznych i izolujących. Stan taki należy

uznać za objaw pełnej destrukcji badanych mieszanin zawierających ciecz jonową i w efekcie zanik efektu ER.

Uzyskane wyniki badań w spektroskopii dielektrycznej pozwalają stwierdzić, że:

- 1) zastosowanie cieczy jonowych jako składnika aktywnego elektrycznie w mieszaninie ER napotyka na duże trudności, przede wszystkim z powodu ich bardzo dużej konduktywności ( $\sigma$ );
- 2) zewnętrzne stałe pole elektryczne działa destrukcyjnie na mieszaniny ER zawierające ciecz jonową, prowadząc w efekcie do zaniku efektu ER;
- 3) przeprowadzone dotychczas badania nie pozwalają na jednoznaczne objaśnienie mechanizmu destrukcji mieszaniny ER zawierającej ciecz jonową;
- 4) niezbędne jest przeprowadzenie obserwacji mikroskopowych *in situ* wytworzonych mieszanin poddanych działaniu pola elektrycznego.

Źródło finansowania pracy — działalność statutowa Wojskowej Akademii Technicznej.

Artykuł wpłynął do redakcji 18.02.2020 r. Zatwierdzono do publikacji 10.06.2020.

Tomasz Jan Kałdoński <https://orcid.org/0000-0002-3780-7604>

Tadeusz Kałdoński <https://orcid.org/0000-0001-6483-3739>

#### LITERATURA

- [1] JUDA J., KAŁDOŃSKI T.J., KAŁDOŃSKI T., *Eksperymentalne badania elektroeologicznych właściwości olejów smarnych zawierających ciecz jonową. Cz. 1. Badania zmodyfikowanym wiskozymetrem Brookfield DV-III Ultra*, Biuletyn WAT vol. 68, Nr 3, 2019, pp. 35-65, DOI: 10.5604/01.3001.0013.5554.
- [2] JUDA J., MADEJA J., OLSZAK A., KĘSY Z., KAŁDOŃSKI T., *Problematyka badania właściwości cieczy elektroeologicznych*, XXV Konferencja Naukowa nt. *Problemy rozwoju maszyn roboczych*, Zakopane, 22-25 stycznia 2012.
- [3] JUDA J., MADEJA J., OLSZAK A., KĘSY Z., KAŁDOŃSKI T., *Badania właściwości cieczy elektroeologicznych*, *Hydraulika i Pneumatyka*, 2, 2012, 5.
- [4] JUDA J., KAŁDOŃSKI T., KAŁDOŃSKI T.J., KĘSY Z., KĘSY A., *Zestaw badawczy*, Zgłoszenie patentowe nr W.124200 z 25.06.2015 r. (Decyzja UPRP o przyznaniu Prawa Ochronnego 10.02.2017 r.).
- [5] Norma Obronna nr ref. NO-91-A266: *Materiały pędne i smary. Silikonowa ciecz tłumiąca klasy lepkościowej 350 mm<sup>2</sup>/s kod MPS S-9773*, 2014.
- [6] *Materiały Chemical Reagents*, J.S.C. POCH, Gliwice, Polska.
- [7] Karta Informacyjna. Produkt Data Sheet – SSPLUS Polyalphaolefins (PAO), Exxon Mobil Chemical, 150024, 2007.
- [8] *Materiały Sigma-Aldrich sp. z o.o.*, [online], [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com), [dostęp: luty 2020].
- [9] PERKOWSKI P., *Spektroskopia dielektryczna smektycznych ciekłych kryształów*, WAT, Warszawa, 2010.
- [10] MRUKIEWICZ M., *Wpływ kabli pomiarowych na wyniki spektroskopii dielektrycznej smektycznych ciekłych kryształów*, praca dyplomowa, WAT, Warszawa, 2011.
- [11] Lord Material Division, [www.smarttec.co.uk](http://www.smarttec.co.uk).

- [12] MRUKIEWICZ M., *Mody molekularne i intramolekularne w dwuczęstotliwościowych mieszaninach nematycznych*, rozprawa doktorska, WAT, Warszawa, 2015.
- [13] Instrukcja obsługi analizatora impedancji firmy Hewlett Packard HP 4192A, USA.
- [14] TRULOVE P.C., MANTZ R.A., *Electrochemical Properties of Ionic Liquids*, Ch. 3.6. in „Ionic Liquid in Synthesis”, Wassercheid P., Welton T. (eds.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008.
- [15] SUSAN M. A.-B. H., NODA A., WATANABE M., *Diffusion in Ionic Liquids and Correlation with Ionic Transport Behavior*, Ch. 4. in „Electrochemical Aspects of Ionic Liquids”, Ohno H. (ed.), Wiley, New York, 2001.
- [16] KAŁDOŃSKI T.J., *Research on Alkaloimidazolium Ionic Liquids as Lubricants for Steel Tribological Nodes*, WAT, Warszawa, 2016.
- [17] KAŁDOŃSKI T.J., *Ciecze jonowe – perspektywiczne oleje smarujące*, WAT, Warszawa, 2014.

J. JUDA, T. KAŁDOŃSKI, T. J. KAŁDOŃSKI, M. MRUKIEWICZ

### Experimental investigations on electrorheological properties of lubricating oils containing ionic liquid. Part 2. Testing in dielectric spectroscopy

**Abstract.** The paper presents the results of investigations of two mixtures and their ingredients i.e. base insulating oils and ionic liquids as electrically active additives using, so called, dielectric spectroscopy. In part 1 of the study [1], the ER effect was found in both mixtures when they were subjected to an external constant electric field with the intensity of  $E \leq 0.2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . However, the electrorheological effect was short-lived and unique on the same liquid sample, which suggested significant changes in its internal structure. Using the HP 4192 A Hewlett Packard impedance analyzer, the variability of their dielectric constants ( $\epsilon$ ), as well as the resistance (R) and the conductivity ( $\sigma$ ), as a function of the frequency ( $f$ ) of the constant electric field BIAS-u (DC) was assessed for different values of the applied voltage ( $U$ ). Repeated tests were also carried out on the same samples of mixtures to observe how the originally applied BIAS field affects the further behavior of the liquid in the electric field. Based on the results of the research, the basis for confirming the symptoms of changes in the internal structure of mixtures, resulting, from the action of an external electric field, leading to the disappearance of the ER effect was obtained. In order to recognize the mechanism of disappearance of the ER effect, *in situ* microscopic tests of the prepared mixtures, subjected to an external electric field, will be carried out.

**Keywords:** electrorheological effect, lubricating oils, ionic liquids, dielectric spectroscopy

**DOI:** 10.5604/01.3001.0014.5635

