

Ewa PAWELEC*, Elżbieta SIWIEC*

WPLYW DODATKÓW SMARNYCH NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE

INFLUENCE OF LUBRICATING ADDITIVES ON THE SELECTED RHEOLOGICAL PROPERTIES OF GREASE

Słowa kluczowe:

smary plastyczne, właściwości reologiczne, napężenie ścinające, krzywa płynięcia, tiksotropia

Key words:

greases, rheological properties, shear stress, flow curve, thixotropy

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badania wpływu dodatków smarnych na właściwości reologiczne smarów. Badaniom poddano smar mineralny i syntetyczny, zawierający zróżnicowaną ilość dodatków: PTFE, talku i estrów kwasów tłuszczowych.

Przeanalizowano przebieg krzywych płynięcia w warunkach izotermicznych i stwierdzono, że dla smarów mineralnych zależy on w głównej mierze od

* Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (048) 36-442-41, fax (048) 36-447-65.

ilości zastosowanego dodatku, natomiast dla smarów syntetycznych – od rodzaju dodatku.

Oceniono zdolność smarów do odbudowy struktury, stosując pomiar pola powierzchni histerezy. Stwierdzono, że tylko dodatek estrów kwasów tłuszczowych nie zmienia zdolności badanych smarów do odbudowy struktury w porównaniu ze smarami bez dodatków.

WPROWADZENIE

Smary plastyczne są układami polidispersyjnymi, w których fazę dyspersyjną stanowi olej bazowy, fazę zdyspergowaną – zagęszczacz. Wymagany aplikacją poziom właściwości zapewniają dodatki uszlachetniające.

Struktura smaru jest zależna od rodzaju zagęszczacza, wielkości jego cząstek, a także od technologii wytwarzania. Znaczącą rolę odgrywa również baza olejowa, która stanowi około 80% komponentów smaru. Charakter jej oddziaływania (synergia, antagonizm lub neutralizm) z pozostałymi składnikami stanowi o odporności smaru na działanie wymuszeń zewnętrznych (prędkość, obciążenie, temperatura), a co za tym idzie, pozwala prognozować obszary stosowania smaru [L. 1, 2, 8].

Zapewnienie minimalnego tarcia i zużywania smarowanych powierzchni jest związane z właściwościami reologicznymi smaru. Odporność na działanie sił ścinających i trwałość struktury w warunkach podwyższonej temperatury determinuje zachowanie smaru w węźle tarcia w warunkach eksploatacji [L. 3, 4].

Fazy dyspergujące smarów w głównej mierze należą do cieczy newtonowskich, których lepkość jest funkcją temperatury i ciśnienia, natomiast nie zależy od prędkości ścinania. Krzywa płynięcia, przedstawiająca zależność naprężenia ścinającego od prędkości ścinania tych cieczy, jest linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Stała wartość lepkości płynu newtonowskiego oznacza istnienie proporcjonalnej zależności pomiędzy naprężeniem ścinającym a prędkością ścinania opisaną równaniem Newtona:

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (1)$$

w którym η jest współczynnikiem kierunkowym prostej i odpowiada wartości lepkości dynamicznej oleju, τ – naprężenie [Pa], $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [1/s] [L. 5].

Ciecze niespełniające prawa Newtona zaliczane są do nienewtonowskich, a ich lepkość jest nazywana lepkością pozorną lub strukturalną. Stanowią one najliczniejszą grupę płynów i można wśród nich wyodrębnić:

- ciecze, których właściwości reologiczne nie zmieniają się w czasie (naprężenie ścinające jest funkcją prędkości ścinania),
- ciecze, których właściwości reologiczne zmieniają się w czasie (naprężenie ścinające jest funkcją prędkości ścinania i czasu).

Smary plastyczne należą do cieczy nienewtonowskich o właściwościach reologicznych zmieniających się w czasie. Przy stałym gradiencie prędkości ścinania lepkość strukturalna początkowo gwałtownie rośnie, a następnie maleje aż do ustalenia się lepkości szcztkowej, która w miarę upływu czasu zbliża się do wartości lepkości fazy dyspergującej [L. 2]. Płyny, których lepkość maleje na skutek działania sił ścinających, są nazywane płynami rozrzedzanymi ścinaniem, jeśli efekt „rozrzedzania” utrzymuje się po zaprzestaniu działania siły ścinającej (czyli np. po zaprzestaniu mieszania lub tłoczenia) takie płyny nazywamy tiksotropowymi. W większości takimi właściwościami charakteryzują się smary plastyczne; działanie sił ścinających powoduje degradację ich struktury, co przejawia się spadkiem lepkości, która po zaprzestaniu działania sił ścinających zaczyna wzrastać – następuje odbudowa zniszczonych wiązań. Tiksotropia jest procesem odwracalnym i w bezruchu struktura cieczy stopniowo odbudowuje się. Krzywe szybkości ścinania cieczy tiksotropowej wykreślone najpierw dla rosnącej, a następnie dla malejącej prędkości ścinania, tworzą pętlę histerezy. Powierzchnia pętli może być pewną miarą tiksotropii i ma ona wymiar energii odniesionej do jednostki objętości badanego płynu. Im mniejsza wartość pola powierzchni histerezy tym lepsze właściwości tiksotropowe i większa stabilność struktury smaru. Wielkość pola powierzchni może być jedynie porównawczą miarą właściwości płynów badanych w tych samych warunkach [L. 6].

Do opisu krzywych płynięcia, obrazujących zmianę naprężenia ścinającego w funkcji prędkości ścinania, stosuje się matematyczne modele reologiczne. Wyliczone wartości parametrów reologicznych mogą być wykorzystane do obliczania wielkości charakteryzujących przepływ płynów w warunkach rzeczywistych [L. 7].

W pracy zbadano wpływ składu smarów plastycznych na właściwości reologiczne. Z wykorzystaniem matematycznych modeli reologicznych opisano otrzymane krzywe płynięcia. Stabilność wewnętrznej struktury smarów oceniono poprzez pomiar pól pętli histerezy wykreślonych w warunkach izotermicznych.

PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

Kompozycje smarowe przygotowano na bazie oleju mineralnego i syntetycznego oleju estrowego. Jako zagęszczacz w mineralnej kompozycji olejowej zastosowano mydło litowe wyższych kwasów tłuszczowych, w syntetycznym oleju estrowym zdyspergowano nieorganiczny zagęszczacz (hydrofilową krzemionkę). Ilość zagęszczacza zapewniała otrzymanie smarów o 2 klasie konsystencji. Otrzymaną grupę smarów oznaczono odpowiednio M-0 i S-0.

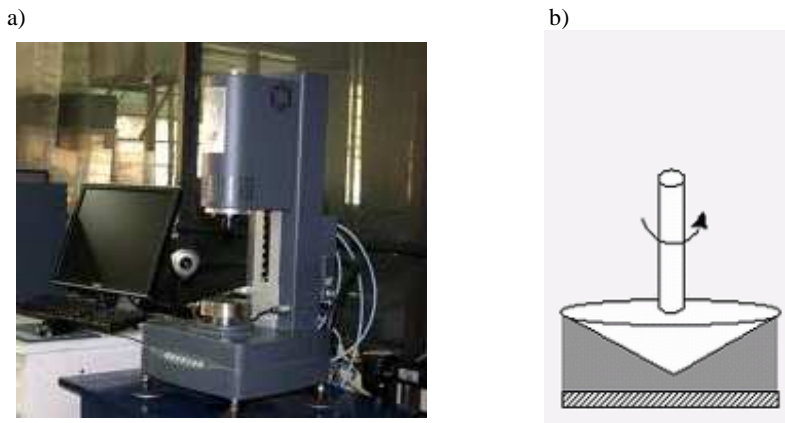
Do modyfikacji właściwości tribologicznych modelowych smarów zastosowano następujące nietoksyczne dodatki: nieorganiczny związek z grupy hydroksykrzemianów magnezu – talk (T) [L. 5], polimerowy dodatek – politetra-

fluoroetylen (PTFE) i związek należący do grupy siarkowanych estrów kwasów tłuszczowych (RC). W pracy obok symbolu oznaczającego rodzaj smaru podano procentową zawartość dodatku. Właściwości reologiczne zbadano dla smarów, które charakteryzowały się najlepszymi właściwościami tribologicznymi [L. 9, 10].

Dla wybranych olejów i przygotowanych kompozycji smarowych wykonano badania reologiczne przy użyciu lepkościomierza rotacyjnego Physica MCR 101 (prod. Anton Paar), wyposażonego w dyfuzyjne łożysko powietrzne, podłączone do zasilania pneumatycznego – bezolejowego kompresora Jun-Air oraz bloku osuszającego powietrze. Aparat wyposażony jest w układ Peltiera kontroli temperatury w zakresie -40 – 200°C oraz w zewnętrzny układ termostatujący VISCOTHERM V2, pracujący w zakresie temperatur -20 – 200°C . Sterowanie reometrem oraz analiza danych pomiarowych odbywały się za pomocą oprogramowania Rheoplus (**Rys. 1**).

Dla wybranych olejów wyznaczono krzywe płynięcia stosując układ pomiarowy stożek–płytkę, w zakresie szybkości ścinania $0,01$ – 1000 s^{-1} w temperaturze 20°C , badanie zmiany lepkości dynamicznej prowadzono w zakresie temperatur -10 – 50°C .

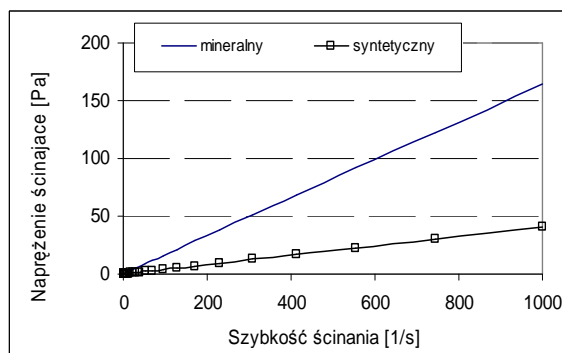
Krzywe płynięcia dla smarów plastycznych wyznaczono przy prędkości ścinania w zakresie od 0 do 100 s^{-1} . Badania właściwości tiksotropowych prowadzono korzystając z rekomendowanych procedur badawczych zawartych w programie Rheoplus.



Rys. 1. Stanowisko badawcze a) reometr rotacyjny, b) układ pomiarowy płytka–stożek
Fig. 1. The test stand a) rotational rheometer, b) cone-on-plate measuring system

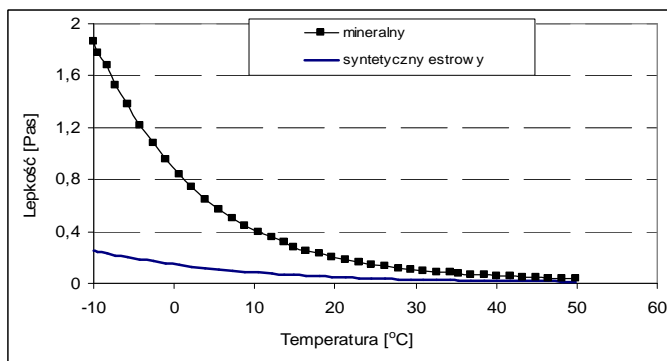
WYNIKI BADAŃ

Wykreślone krzywe zmiany naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania dla faz dyspersyjnych przedstawiono na **Rys. 2**.



Rys. 2. Krzywe płynięcia olejów bazowych

Fig. 2. Flow curves of base oils



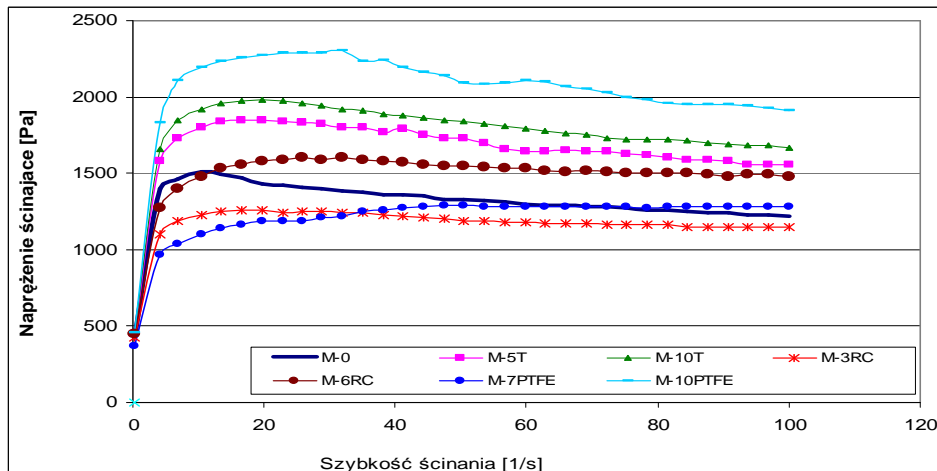
Rys. 3. Wpływ temperatury na lepkość dynamiczną olejów bazowych

Fig. 3. Influence of temperature on the dynamic viscosity of base oils

Otrzymane krzywe płynięcia można z dużą dokładnością (R^2 w przedziale 0.99–0.98) opisać za pomocą równania Newtona. Otrzymana wartość współczynnika kierunkowego prostej jest wartością lepkości dynamicznej, która dla oleju mineralnego wynosi 0,046 Pas, zaś dla oleju syntetycznego – 0,039 Pas.

Na **Rys. 3** przedstawiono wpływ temperatury na zmianę lepkości olejów bazowych. Z analizy danych wynika, że wraz ze wzrostem temperatury maleje lepkość dynamiczna badanych olejów bazowych. Zakres zmian jest większy dla oleju mineralnego i znacznie niższy dla oleju syntetycznego. Dla oleju mineralnego zmiana lepkości w zakresie badanych temperatur wynosi 1,8 Pas, zaś dla oleju syntetycznego – 0,23Pas.

Z udziałem tych olejów otrzymano grupę smarów, dla których wyznaczono zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (**Rys. 4**).



Rys. 4. Krzywe płynięcia smarów na bazie oleju mineralnego

Fig. 4. Flow curves for mineral oil-based greases

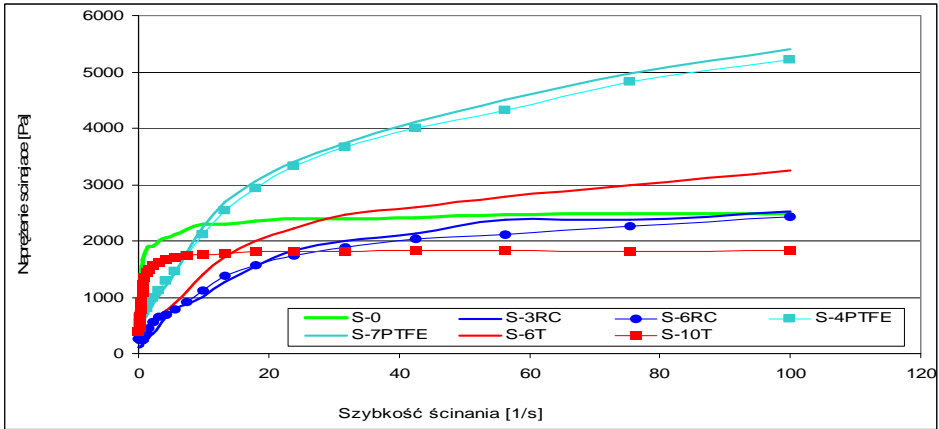
Jako parametr różnicujący wpływ komponentów na właściwości reologiczne badanych smarów przyjęto naprężenie ścinające. Stwierdzono, że w kompozycjach na bazie oleju mineralnego zróżnicowany przebieg krzywych płynięcia związany jest z rodzajem i ilością zastosowanego dodatku smarnego. Największą wartość naprężenia ścinającego otrzymano dla smaru zawierającego 10% dodatku politetrafluoroetyleny (PTFE). Dodatek nieorganiczny (T) zmienia wartość naprężenia ścinającego w zależności od jego zawartości w smarze – im większa jego zawartość, tym większe wartości naprężenia ścinającego przy tych samych wartościach prędkości ścinania. Analogiczny przebieg stwierdzono dla smarów zawierających dodatek RC.

Przebieg krzywych płynięcia dla smarów na bazie olejów syntetycznych przedstawiono na **Rys. 5**.

Stwierdzono, że w przypadku smarów zawierających dodatek RC i PTFE, w zakresie przebadanych stężeń, przebieg krzywych płynięcia nie zależy od zawartości dodatku, natomiast jest zdeterminowany jego rodzajem.

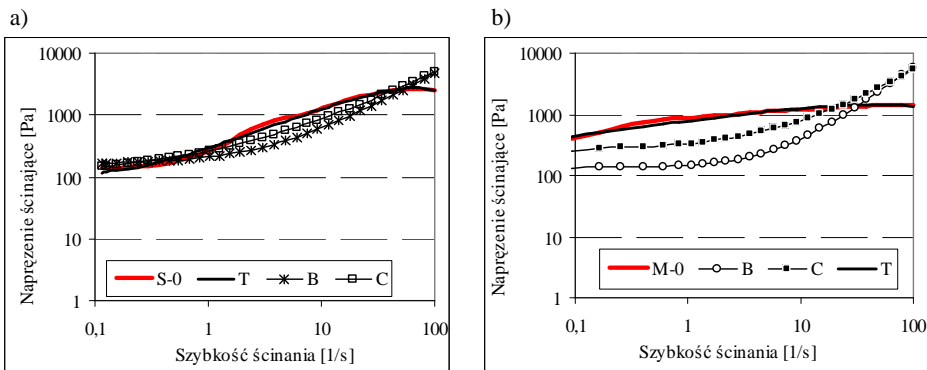
Największe zróżnicowanie charakterystyki reologicznej występuje dla smarów zawierających dodatek T.

Podjęto próbę aproksymowania otrzymywanych doświadczalnie krzywych płynięcia modelami reologicznymi. Na **Rys. 6** przedstawiono przykładowe krzywe płynięcia badanych smarów, opisywane równaniami adresowanymi do płynów plastycznolepkich z granicą płynięcia.



Rys. 5. Krzywe płynięcia smarów na bazie oleju syntetycznego

Fig. 5. Flow curves for synthetic oil-based greases



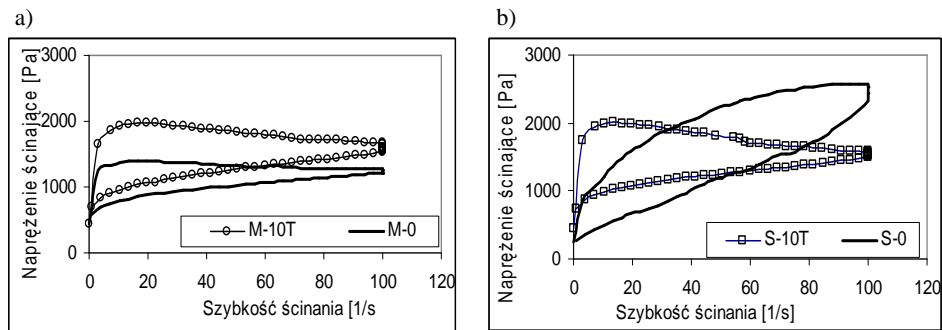
Rys. 6. Doświadczalne i teoretyczne krzywa płynięcia smarów a) syntetycznego, b) mineralnego. T – model Tscheuschera, B – Bingham’a, C – Cassone

Fig. 6. Experimental and theoretical flow curves for: a) synthetic grease, b) mineral grease.

T – Tscheuscher’s model, B – Bingham’s model, C – Cassone’s model

Krzywe aproksymujące wyznaczone modelem Tscheuschera pozwalają uzyskać krzywą teoretyczną o bardzo wysokim współczynniku regresji w całym zakresie prędkości ścinania ($R^2 = 0,98$). Dla pozostałych modeli otrzymane krzywe odbiegają od danych doświadczalnych, współczynnik R^2 jest w zakresie 0,3–0,7.

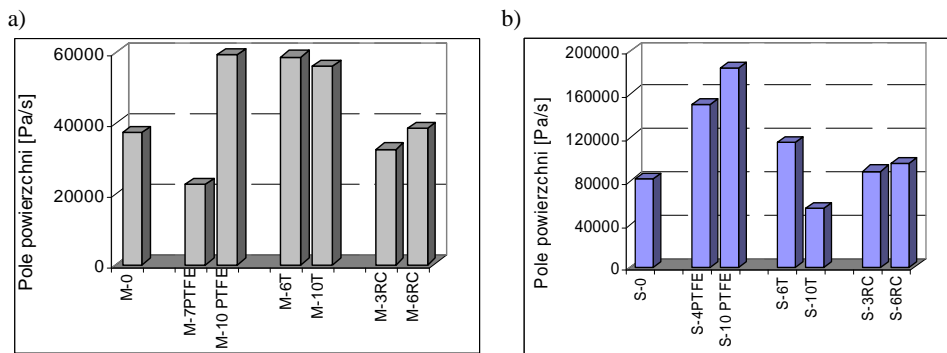
Dla otrzymanej grupy smarów zbadano właściwości tiksotropowe, wykonując test pętli histerezy. Przykładowy wykres zależności naprężenia ścinającego przy rosnącej i malejącej szybkości ścinania przedstawiono na Rys. 7.



Rys. 7. Pętla histerezy smarów: a) mineralnych, b) syntetycznych

Fig. 7. The hysteresis loop for: a) mineral grease, b) synthetic grease

Korzystając z oprogramowania Rheoplus wyliczono pola powierzchni pól histerezy badanych smarów. Uzyskane wyniki w funkcji rodzaju smaru przedstawiono na **Rys. 8**.



Rys. 8. Pola powierzchni pól histerezy smarów a) mineralnych, b) syntetycznych

Fig. 8. The areas of hysteresis loop for: a) mineral grease, b) synthetic grease

Stwierdzono, że w przypadku smarów mineralnych zawartość dodatku polimerowego (PTFE) w sposób znaczący wpływa na zdolność struktury smaru do odbudowy, natomiast w przypadku smarów na bazie syntetycznej zawartość talku.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały przydatność metody pomiaru pola pętli histerezy do oceny wpływu dodatków smarnych na zdolności smarów do odbudowy struktury w warunkach działania sił ścinających. Stwierdzono, że 7%

zawartość dodatku PTFE w smarze mineralnym i 10% T w smarze syntetycznym podwyższają zdolność smaru do odbudowy struktury w porównaniu ze smarami bez dodatku.

Uwidoczniło się również niekorzystne oddziaływanie dodatków na badane właściwości, co wskazuje na konieczność prowadzenia badania właściwości reologicznych, które łącznie z właściwościami tribologicznymi obrazują eksploatacyjną przydatność smaru.

Na podstawie uzyskanych doświadczalnie krzywych dopasowano model reologiczny i stwierdzono, że w przypadku badanych smarów krzywe płynięcia można opisać równaniem Tscheuschera. Wyznaczone na tej podstawie parametry reologiczne można zastosować w pracach inżynierskich związanych z przepływem płynów nienewtonowskich.

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

LITERATURA

1. Czarny R., Smary plastyczne, WNT, Warszawa 2004.
2. Zajezińska A., Stabilność koloidalna smarów plastycznych, Nafta-Gaz, 2011.
3. Pawelec E., Wpływ wymuszeń mechanicznych na kształtowanie właściwości fizykochemicznych smarów plastycznych, Tribologia, 6/2009.
4. Yonggang M., Jie Z., A rheological model for lithium lubricating grease, Tribology International, Volume 31, Issue 10, October 1998.
5. Dziubiński M., Kiliański T., Sęk J., Podstawy reologii i reometrii płynów, Politechnika Łódzka, Łódź 2009.
6. Paszkowski M., Badanie zjawiska pseudoplastyczności i tiksotropii smarów litowych z wykorzystaniem spektroskopii ATR-FTIR, Tribologia, 2/2009, s. 139–150.
7. Kiljański T., Dziubiński M., Sęk J., Antosik K., Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej, EKMA Krzysztof Antosik, Warszawa 2009.
8. Burakowski T., Napadłek W., Możliwości kwantyfikacji synergizmu w tribologii, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, 3, 2007, s. 17–29.
9. Pawelec E., Właściwości funkcjonalne ekologicznych smarów plastycznych jako efekt interakcji składników smaru i wymuszeń eksploatacyjnych. Sprawozdanie z grantu, Radom 2009.

Summary

This paper presents the results of an investigation of the influence of lubricating additives on the rheological properties of greases. Mineral and synthetic lubricants containing a variable amount of additive (PTFE, talc, fatty acid esters) were tested. Moreover, flow curves recorded under

isothermal conditions were analysed. It has been found that the rheological characteristics of mineral greases depend largely on the amount of the additive; however, in the case of synthetic lubricants, they depend on the type of additive.

The ability of lubricants to rebuild their structure was evaluated based on measured areas of hysteresis loops. It has been concluded that only the addition of fatty acid esters does not alter the ability of the test lubricant to rebuild its structure.