

Rafał Kozdrach

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy

Wpływ montmorylonitu na wartość granicy płynięcia smaru plastycznego wytworzonego na bazie roślinnej

W publikacji przedstawiono wyniki badań wpływu różnej ilości dodatku modyfikującego na wartość granicy płynięcia smaru plastycznego. Do modyfikacji smaru plastycznego wytworzonego na bazie roślinnej i zagęszczonego stearynianem litu zastosowano montmorylonit jako przedstawiciela krzemianów warstwowych. Badania doświadczalne wartości granicy płynięcia wykonano przy użyciu reometru rotacyjnego Physica MCR 101 (prod. Anton Paar), zawierającego dyfuzyjne łożysko powietrzne, połączone do zasilania pneumatycznego – bezolejowego kompresora Jun-Air oraz bloku osuszającego powietrze. Aparat wyposażony jest w układ Peltiera kontroli temperatury w zakresie $-40\div 200^{\circ}\text{C}$ oraz w zewnętrzny układ termostatujący VISCOTHERM V2, pracujący w zakresie temperatur $-20\div 200^{\circ}\text{C}$. Sterowanie reometrem oraz analizę danych pomiarowych przeprowadzono za pomocą oprogramowania Rheoplus. Badania wykonywano, stosując układ pomiarowy stożek–płytkę, w zakresie szybkości ścinania $0,01\div 100\text{ s}^{-1}$ w temperaturze 20°C dla smaru bazowego, tzn. niezawierającego dodatku modyfikującego, i porównano je z wynikami uzyskanymi dla smarów plastycznych zmodyfikowanych różnymi ilościami montmorylonitu. Do oceny wartości granicy płynięcia wykorzystano wyniki badań zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (tzw. krzywe płynięcia). Do teoretycznego wyznaczenia granicy płynięcia zastosowano następujące modele reologiczne: Binghama, Herschela-Bulkleya oraz Cassona. Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek do 3% montmorylonitu wpływa na wzrost wartości granicy płynięcia badanych smarów plastycznych. Dalsze zwiększanie zawartości dodatku w smarze przyczynia się do obniżenia granicy płynięcia, co powoduje zmniejszenie oporów przepływu powstałych kompozycji smarowych w układzie smarowniczym.

Słowa kluczowe: smar plastyczny, dodatek modyfikujący, montmorylonit, reometr rotacyjny, prędkość ścinania, naprężenie ścinające, krzywa płynięcia, granica płynięcia.

The influence of montmorillonite on the value of yield point lubricating grease produced on vegetable base oil

The paper presents the results of studies on the effect of different amounts of modifying additives on the value of yield point of lubricating grease. For the modification of lubricating grease produced on vegetable base oil and thickened with lithium stearate, montmorillonite as a representative of stratified silicate was used. The yield point experimental research was carried out using a rotational rheometer Physica MCR 101 (prod. Anton Paar), equipped with a diffusion air bearing, connected to the air supply – an oil-free compressor Jun-Air and block draining the air. The apparatus was equipped with a Peltier system for temperature control in the range of $-40\div 200^{\circ}\text{C}$ and an outside thermostatic system VISCOTHERM V2, working in the range of $-20\div 200^{\circ}\text{C}$. Rheometer control and measurement data analysis were performed using the Rheoplus software. The measurements were carried out using a cone-plate measuring system, with a shear rate range of $0.01\div 100\text{ s}^{-1}$ at the temperature of 20°C for lubricating grease, which didn't contain a modifier and were compared with the results obtained for lubricating greases modified with different amounts of montmorillonite. The results of the shear stress dependence test on the shear rate (so called flow curves) were used to evaluate the yield point. For the theoretical determination of yield point the following rheological models: Bingham, Herschel-Bulkley and Casson were used. Studies have shown that the addition of up to 3% of montmorillonite affects the increase of the yield point of the tested greases. Further increasing the additive content in the grease contributes to lowering the yield point, thus reducing the flow resistance of the resulting lubricant compositions in the lubrication system.

Key words: lubricating grease, modifying additive, montmorillonite, rotational rheometer, shear rate, shear stress, flow curve, yield point.

Wprowadzenie

Właściwości smarów plastycznych zależą od ich składu chemicznego oraz technologii wytwarzania i są kształtowane między innymi poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych dodatków uszlachetniających [30]. Typowe pakiety dodatków uszlachetniających smary plastyczne zawierają między innymi: antyutleniacze (podwyższające odporność smaru na utlenianie), dodatki przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe (polepszające właściwości tribologiczne smaru), przeciwkorozyjne (zmniejszające agresywność smaru wobec metali), adhezyjne (polepszające przyczepność smaru do elementów konstrukcyjnych maszyn) oraz reologiczne (poprawiające właściwości niskotemperaturowe smaru). Nie tylko obecność dodatku decyduje o właściwościach użytkowych smaru, ale również sposób wbudowania go w strukturę smaru plastycznego. Wprowadzanie dodatków do smarów plastycznych sprawia wiele trudności technologicznych, ponieważ cząsteczki dodatku adsorbują się na powierzchni zagęszczacza, co w konsekwencji może prowadzić do obniżenia efektywności działania takiego komponentu, a nawet do zmniejszenia stabilności smaru [4, 18, 30, 40–42]. Do smarów plastycznych należy stosować odpowiednie, specjalnie wyselekcjonowane dodatki w ilości determinującej poprawę ich właściwości użytkowych.

Granica płynięcia jest jednym z podstawowych parametrów reologicznych charakteryzujących właściwości płynów nienewtonowskich. Definiuje się ją jako najmniejsze graniczne naprężenie styczne potrzebne do wywołania przepływu płynu. Poniżej granicy płynięcia płyn zachowuje się jak ciało stałe, zaś po przekroczeniu naprężenia granicznego zaczyna płynąć, czyli postępuje jak ciecz. Przyłożone do płynu naprężenie wytwarza odkształcenie sprężyste, gdy zaś naprężenie zmniejsza się do zera, odkształcenie płynu zanika. W momencie, gdy minimalna graniczna wartość naprężenia nie zostanie przekroczona, występuje liniowa zależność między przyłożonym naprężeniem a odkształceniem próbki płynu. W przypadku, gdy przyłożone naprężenie jest większe od granicy płynięcia, struktura płynu jest niszczone, a odkształcenie szybko wzrasta, powodując ustalony przepływ próbki. Płyn jest poddawany wówczas ciągłemu odkształcaniu. Naprężenie odpowiadające przejściu pomiędzy zachowaniem się próbki jako ciało stałe i ciecz może być utożsamiane z granicą płynięcia [8, 9, 16].

Zgodnie z podstawową zasadą reologii prawdziwe jest twierdzenie, że wszystko płynie, chociaż niektóre przepływy można obserwować dopiero w bardzo długim okresie czasu, rzędu dziesiątek lub setek lat. Jeżeli wszystko płynie, pojęcie granicy płynięcia nie ma sensu fizycznego, a więc w praktyce granica taka nie istnieje. Jednak przepływy obserwowane

w bardzo długich przedziałach czasowych nie mają z praktycznego punktu widzenia żadnego znaczenia. W praktyce ważne są procesy, gdy zmiana właściwości płynu odbywa się w znacznie krótszym czasie, w którym można obserwować liczne zjawiska wskazujące na istnienie granicy płynięcia [5, 7].

Istnieje wiele modeli reologicznych zawierających parametr reologiczny nazywany granicą płynięcia, które dobrze opisują właściwości reologiczne rzeczywistych płynów, a dane uzyskane z tych modeli umożliwiają dokładny opis przepływu płynów z granicą płynięcia [1, 2, 8, 9, 13–16, 31, 32, 44]. Płyny z granicą płynięcia utożsamiane są z płynami nienewtonowskimi silnie rozrzedzanymi ścinaniem, które dla bardzo małych szybkości ścinania posiadają dużą i stałą lepkość. Niewielka zmiana wartości przyłożonego naprężenia powoduje znaczne zmniejszenie lepkości badanego płynu, przyczyniając się do jego upłynnienia. Zachowanie takie może być utożsamiane z istnieniem granicy płynięcia. Wyznaczenie granicy płynięcia staje się tym bardziej złożone i trudne do precyzyjnego określenia, im kształt krzywej płynięcia bardziej odbiega od prostej [1, 2, 5, 7–9, 13–16, 31, 44].

Wyznaczenie granicy płynięcia smaru plastycznego jest zagadnieniem ważnym zarówno przy wyznaczaniu momentów oporu w łożysku tocznym czy ślizgowym w chwili rozruchu, jak też – przede wszystkim – w procesie projektowania i budowy układów centralnego smarowania, gdzie nieodzowna jest znajomość oporów przepływu transportowanego środka smarowego. Jest to szczególnie istotne w momencie uruchomienia układu bądź w chwili rozpoczęcia procesu tłoczenia, gdyż lepkość smaru jest największa w momencie zapoczątkowania przepływu. Związane to jest z koniecznością wywołania w smarze naprężenia stycznego większego od granicy jego płynięcia i dlatego ważnym zagadnieniem staje się wyznaczenie tej granicy. Istotnym utrudnieniem przy wyznaczaniu wartości granicy płynięcia jest to, że smary plastyczne wykazują efekt przyścienny [8, 9, 16, 44].

Współcześnie dąży się jednak do tego, aby substancje smarne były coraz bardziej przyjazne dla środowiska, dlatego należy stosować środki, które nie zawierają w swym składzie metali ciężkich, chlorowców, siarki czy fosforu [11]. Postanowiono wykorzystać nietoksyczny dodatek w postaci krzemianu warstwowego, czyli montmorylonit, który ma za zadanie poprawić właściwości reologiczne badanych smarów plastycznych pod kątem różnych zastosowań.

Współczesna nauka swoją innowacyjność zawdzięcza nanotechnologii, w której stosuje się struktury mające przynajmniej jeden rozmiar poniżej 100 nm [33]. Wprowadzenie nanododatków do struktury smaru powoduje wyraźną poprawę właściwości przeciwzatarciowych oraz przeciwzużyciowych,

a także poprawę parametrów reologicznych, od których zależą właściwości użytkowe kompozycji smarowych. Te cechy tłumaczą wielkie zainteresowanie innowacyjnymi nanododatkami. Negatywne aspekty występowania nanododatków to ich wysoki koszt, ograniczona dostępność i trudności z osiągnięciem odpowiedniego stopnia dyspersji w strukturze smaru. Udział nanododatków wprowadzanych do kompozycji smarowych na poziomie 1÷5% wystarcza, aby osiągnąć określone wysokie wymagania stawiane smarom plastycznym [35].

Szczególnie dużą rolę odgrywają wielowarstwowe nanokrzemiany, z których najczęściej wykorzystywany jest montmorylonit o wzorze $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ i rozmiarze cząstek 100÷150 nm. Jest on zbudowany z pakietów trójwarstwowych zawierających jedną warstwę oktaedryczną, umieszczoną pomiędzy dwiema warstwami tetraedrycznymi. Warstwa oktaedryczna jest zbudowana z tlenu glinu lub magnezu i połączona z dwiema zewnętrznymi, krzemowymi warstwami (tetraedrycznymi) poprzez wspólne atomy tlenu. Zmodyfikowany montmorylonit za pomocą czwartorzędowych soli amonowych staje się hydrofobowy i organofilowy, co umożliwia absorpcję takiej samej ilości cieczy organicznych, np. olejów. Jest kompatybilny w stosunku do smarów plastycznych i stosowany jako dodatek modyfikujący ich właściwości smarne i reologiczne [6, 21, 23, 25, 26, 37]. Do powierzchni montmorylonitu są chemicznie przyłączone organiczne środki hydrofobujące, co umożliwia trwałe związanie montmorylonitu ze smarami plastycznymi. Dodatkowo, w wyniku wymiany kationów, dochodzi do zwiększenia odległości między warstwami z około 1 nm dla naturalnego montmorylonitu do 2÷3 nm w przypadku montmorylonitu modyfikowanego związkami organicznymi [10, 12, 27, 29, 35, 36, 38, 39]. Właściwości fizykochemiczne zastosowanego dodatku przedstawiono w tabelicy 1.

Jako fazę dyspergującą zastosowano głęboko rafinowany olej rzepakowy wysokiej czystości. Rafinowany olej rzepakowy nie zawiera

wolnych kwasów i żadnych zawiesin organicznych, jest żółto-brązowej barwy, bez zapachu, jego lepkość w temperaturze 40°C wynosi 36,24 mm²/s, temperatura płynięcia to -19°C, temperatura zapłonu osiąga wartość 302°C, a gęstość w 15°C - 886,22 kg/m³. Olej ten ma zastosowanie jako surowiec do produkcji biopaliwa, komponent do produkcji pasz dla zwierząt, przy wytwarzaniu środków czyszczących, w produkcji farb, lakierów, klejów oraz emulsji asfaltowych. Jest stosowany w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym jako dodatek do wyrobu mas plastycznych oraz jako środek do produkcji wykładzin podłogowych, a także jako środek smarowy chroniący elementy maszyn spożywczych przez zużyciem i zatarciem oraz jako baza olejowa smarów plastycznych [17, 19, 20, 22, 24]. Właściwości fizykochemiczne oleju rzepakowego przedstawiono w tabelicy 2, a jego skład chemiczny w tabelicy 3.

Tablica 1. Właściwości fizykochemiczne dodatku modyfikującego

Właściwości fizykochemiczne zastosowanego dodatku – montmorylonitu (dane z karty charakterystyki)			
Gęstość	2,24 g/cm ³	zawartość wilgoci	5,5%
Twardość Mohsa	1,36 [-]	temperatura topnienia	>1 300°C
Połysk	matowy	wytrzymałość na ściskanie	7,5 RcwN/cm ²
Przejrzystość	przezroczysty	pH	9,1 [-]
Barwa	biały	temperatura samozapłonu	190°C
Łupliwość	doskonała	zawartość substancji lotnych	0,06%
Powierzchnia	nieregularna	temperatura zapłonu	185°C
Współczynnik refrakcji	1,518 [-]	temperatura wrzenia	378°C
Masa molowa	549,07 g/mol	Zawartość pierwiastków [%]	
		O	64,11
		Na	0,84
		Ca	0,73
		Al	9,83
		Si	20,46
		H	4,04

Tablica 2. Właściwości fizykochemiczne oleju rzepakowego

Badany parametr	Metoda badawcza	Jednostka	Wynik badania
Lepkość kinematyczna w 40°C	PN-EN ISO 3104:2004	[mm ² /s]	36,24
Lepkość kinematyczna w 100°C	PN-EN ISO 3104:2004	[mm ² /s]	7,754
Wskaźnik lepkości	PN-ISO 2909:2009	[-]	192
Temperatura płynięcia	PN-ISO 3016:2005	[°C]	-19
Temperatura zapłonu	PN EN ISO 2719:2007	[°C]	302
Gęstość w 15°C	PN EN ISO 12185:2002	[kg/m ³]	886,22
Stabilność oksydacyjna w 80°C	metodyka własna	[h]	13,34
Zawartość siarki	PN EN ISO 20884:2011	[mg/kg]	4,54
Zawartość wody	PN EN ISO 12937:2005	[% (m/m)]	0,023

Tablica 3. Skład chemiczny rzepakowego oleju bazowego [3]

Badany olej	Zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych [%]	Zawartość kwasów tłuszczowych jednonienasyconych [%]	Zawartość kwasów tłuszczowych wielonienasyconych [%]
Rzepakowy	7,6	63,8	28,6

Jako fazę zdyspergowaną badanych kompozycji smarowych zastosowano 12-hydrokstearynian litu, który jest białym ciałem stałym w postaci proszku. Ma wysoką temperaturę topnienia wynoszącą 200°C, dlatego może być wykorzystywany jako faza zdyspergowana w smarach plastycznych. Obecnie większość smarów stosowanych w pojazdach mechanicznych, statkach powietrznych i maszynach ciężkich zawiera stearyniany litu, głównie 12-hydroksystearynian litu [43]. Smary można otrzymywać z dodatkiem kilku różnych mydeł metalicznych. Niektóre smary wytwarza się z wodorotlenku litu, sodu, baru i mydeł wapniowych. Smary na bazie mydeł litowych są często stosowane ze względu na dużą odporność na wodę, utlenialność czy stabilność mechaniczną. Zagęszczacze mydlane w zależności od rodzaju kwasu tłuszczowego mają również dobre właściwości w wysokiej lub niskiej temperaturze. W celu otrzymania 12-hydroksystearynianu litu, wodorotlenek litu i kwas tłuszczowy są łączone w środowisku wodnym. Podczas energicznego mieszania rozcieńczony monohy-

drat wodorotlenku litu dodaje się stopniowo do zawiesiny kwasu tłuszczowego w wodzie ogrzanej do temperatury nieco poniżej temperatury wrzenia [34]. Zawartość kwasu 12-hydroksystearynowego w powstałej soli wynosi 96÷98%. Zazwyczaj 12-hydroksystearynian litu jest wykorzystywany w olejach syntetycznych, takich jak olej silikonowy czy estrowy, nie wyklucza to jednak jego stosowania w olejach mineralnych czy roślinnych. Oleje syntetyczne są korzystniejsze ze względu na większą stabilność i zdolność do pracy w ekstremalnej temperaturze. Kwas 12-hydroksystearynowy jest otrzymywany poprzez uwodornienie oleju rycynowego [28]. Po pierwotnej reakcji nasycania wiązań podwójnych, odwodnienie i redukcję grupy hydroksylowej prowadzi się z kwasem stearynowym.

Celem pracy było zbadanie wpływu różnej zawartości montmorylonitu na zmianę wartości granicy płynięcia dla kompozycji smarowych opracowanych w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu, mających zastosowanie w przemyśle spożywczym.

Część doświadczalna

Charakterystyka obiektów badań

Do badań wykorzystano smary plastyczne sporządzone na bazie oleju roślinnego. Jako fazę zdyspergowaną zastosowano 12-hydroksystearynian litu o zawartości kwasu wynoszącej 97%. Tak wytworzone kompozycje smarowe następnie zmodyfikowano różnymi ilościami krzemianu warstwowego w postaci montmorylonitu.

Wykorzystując wybrane składniki, wytworzono smary mieszające się w drugiej i trzeciej klasie konsystencji i mające zastosowanie w przemyśle spożywczym. Do struktury

każdego smaru plastycznego wprowadzono dodatek modyfikujący w ilości 1, 3, 5 i 10% (*m/m*). Tak wytworzone kompozycje smarowe oznaczono następnie symbolami: A (smar podstawowy), B (smar zmodyfikowany 1% (*m/m*) dodatku), C (smar zmodyfikowany 3% (*m/m*) dodatku), D (smar zmodyfikowany 5% (*m/m*) dodatku) oraz E (smar zmodyfikowany 10% (*m/m*) dodatku). We wczesnej fazie eksperymentu podjęto badania nad ilością dodatku, jaką należy wprowadzić do kompozycji smarowej. Przeprowadzono testy z kompozycjami zawierającymi od 1 do 10% (*m/m*) dodatku modyfikującego.

Badania właściwości reologicznych

Aparatura

Do wyznaczenia krzywych płynięcia badanych smarów plastycznych wykorzystano reometr rotacyjny MCR-101 z łożyskowaniem powietrznym firmy Anton Paar. Sterowanie reometrem oraz analiza danych pomiarowych odbywa się za pomocą oprogramowania Rheoplus.

Sposób prowadzenia badań

Właściwości reologiczne badanych kompozycji zostały określone poprzez pomiar granicy płynięcia na reometrze rotacyjnym MCR-101.

Badania wykonywano, stosując układ pomiarowy stożek–płytkę. Następnie dla wybranego układu pomiarowego konieczne było ustawienie szczeliny zerowej, przeprowadzone w temperaturze badawczej. Procedura ta jest wykonywana automatycznie przez aparat. Po ustawieniu szczeliny zerowej na środku płytki umieszcza się próbkę w takiej ilości, aby w całości była ona równomiernie rozprowadzona po powierzchni stożka po opuszczeniu głowicy ze stożkiem do pozycji pomiarowej. Zwykle jest to 5 ml. Następnie określono temperaturę prowadzenia badań. Postanowiono wykonywać badania w temperaturze otoczenia, tj. 20°C.

Potem przyjęto zakres prędkości ścinania, w którym prowadzono badania ($0,01 \div 100 \text{ s}^{-1}$) oraz interwały pomiarowe rejestrujące dane (liczba punktów pomiarowych, całkowity czas trwania pomiaru oraz częstotliwość zbierania danych). Podczas pomiarów krzywych płynięcia wykorzystano krzywą logarymiczną istotną dla wyznaczania granicy płynięcia. Badania wykonano dla smaru bazowego bez dodatku modyfikującego i porównano z wynikami uzyskanymi dla smarów plastycznych zmodyfikowanych różną zawartością montmorylonitu.

Do opisu krzywych płynięcia badanych smarów plastycznych zastosowano 3 podstawowe modele reologiczne uwzględniające granicę płynięcia: Bingham, Cassona oraz Herschela-Bulkleya [1, 2, 13–15, 31, 32, 44].

Model Bingham opisuje zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania w sposób liniowy:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \gamma \quad (1)$$

gdzie:

- τ – naprężenie ścinające [Pa],
- η_p – lepkość strukturalna smaru [$\text{Pa} \cdot \text{s}$],
- τ_0 – granica płynięcia [Pa],
- γ – szybkość ścinania [s^{-1}].

Do wyznaczenia wartości η_p i τ_0 zastosowano regresję liniową, a następnie wyznaczono współczynnik korelacji.

Model Herschela-Bulkleya to najprostszy model do opisu krzywych płynięcia nieliniowych płynów plastyczno-lepkich:

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \gamma^n \quad (2)$$

Poniżej przedstawiono wyniki badań reologicznych (zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania, czyli tzw. krzywe płynięcia) oraz wyliczone wartości granicy płynięcia z wykorzystaniem następujących modeli reologicznych: Bingham, Herschela-Bulkleya i Cassona – dla smarów plastycznych wytworzonych na roślinnym oleju bazowym i zmodyfikowanych różną zawartością dodatku modyfikującego.

Dla badanych kompozycji smarowych wykreślono krzywe płynięcia, które przedstawiono na rysunkach 1–5.

Parametry reologiczne służące do opisu krzywych płynięcia badanych smarów plastycznych przedstawiono w tablicy 4.

Przedstawione wykresy oraz dane zamieszczone w tablicy 4 ilustrują wyznaczone doświadczalnie krzywe płynięcia badanych kompozycji smarowych oraz obliczone parametry i współczynniki korelacji dotyczące trzech modeli reologicznych, tj. Bingham, Herschela-Bulkleya i Cassona.

gdzie:

- τ – naprężenie ścinające [Pa],
- τ_0 – granica płynięcia [Pa],
- k – współczynnik konsystencji [$\text{Pa} \cdot \text{s}^2$],
- γ – szybkość ścinania [s^{-1}],
- n – wskaźnik płynięcia [-].

Trudność w dopasowaniu tego modelu do wyników pomiarów polega na tym, że wzór jest nieliniowy. Jednym ze sposobów określenia niewiadomych jest zastosowanie linearyzacji wzoru oraz regresji liniowej.

Często w modelu Herschela-Bulkleya wartość granicy płynięcia przedstawia się w sposób graficzny. Z wykresu półlogarymicznego $\tau = f(\log \gamma)$ granica płynięcia wyznaczana jest przez punkt przecięcia krzywej z osią rzędną.

Model Cassona, który również opisuje krzywe płynięcia nieliniowych płynów plastyczno-lepkich, przedstawia się następująco:

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_\infty \cdot \gamma) \quad (3)$$

gdzie:

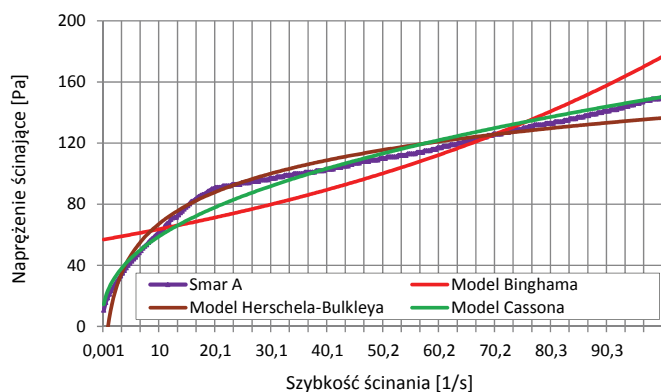
- τ – naprężenie ścinające [Pa],
- τ_0 – granica płynięcia [Pa],
- η_∞ – lepkość strukturalna smaru [$\text{Pa} \cdot \text{s}$],
- γ – szybkość ścinania [s^{-1}].

Do wyznaczenia wartości η_∞ i $\tau_0^{1/2}$ zastosowano regresję liniową, a następnie określono współczynnik korelacji.

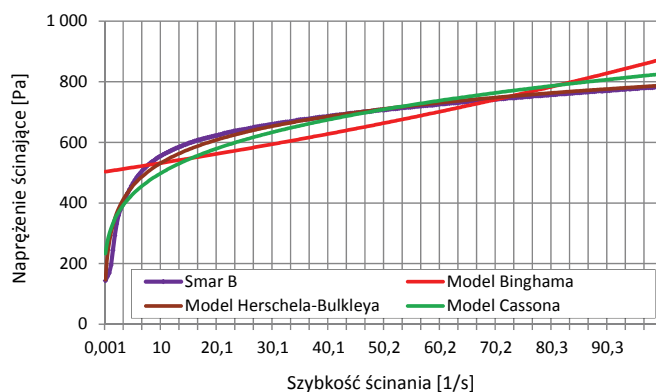
Niepewność wyznaczenia badanej wielkości weryfikowano za pomocą testu *Q*-Dixona przy 95-procentowym poziomie ufności.

Omówienie wyników

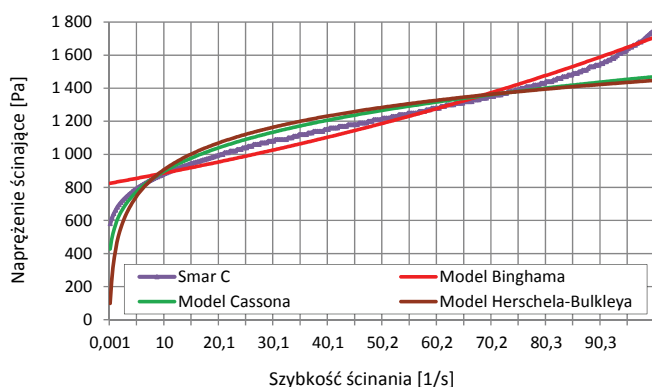
Dla smaru A, który nie został zmodyfikowany dodatkiem w postaci montmorylonitu (rysunek 1), model Cassona wykazuje największy współczynnik korelacji (tablica 4). Warto zaznaczyć, że modele Herschela-Bulkleya oraz Bingham również dobrze opisują krzywą płynięcia. Różnica między wartościami granicy płynięcia wyznaczonymi dla wszystkich modeli w przypadku podstawowej kompozycji smarowej (smar A) wynosi 13,38%. Dla kompozycji B, zmodyfikowanej 1% dodatku (rysunek 2), zarówno model Herschela-Bulkleya, jak i model Bingham bardzo dobrze opisują właściwości omawianego smaru, o czym świadczą współczynniki korelacji otrzymanych krzywych (tablica 4). Natomiast model Cassona nie określa otrzymanej krzywej z wystarczającą dokładnością. Należy stwierdzić, że różnica wartości wyznaczonych granic płynięcia za pomocą modelu Bingham i Herschela-Bulkleya



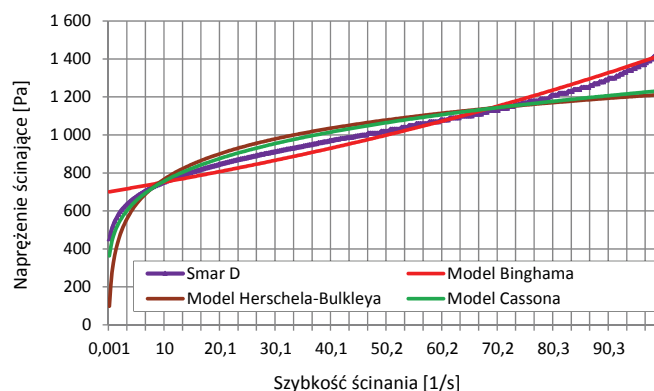
Rys. 1. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (krzywa płynięcia) dla smaru wytworzonego na roślinnej bazie olejowej (smar A)



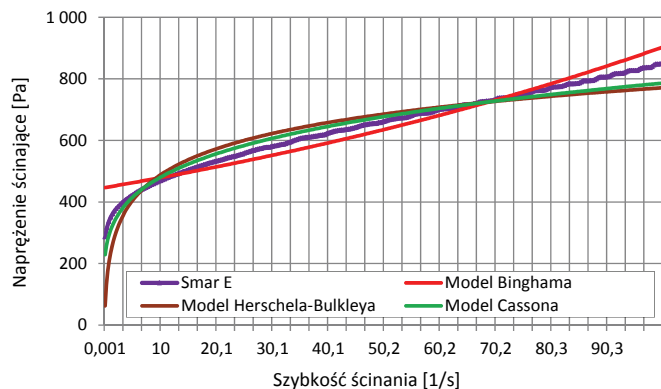
Rys. 2. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (krzywa płynięcia) dla smaru wytworzonego na roślinnej bazie olejowej, zmodyfikowanego 1% dodatku (smar B)



Rys. 3. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (krzywa płynięcia) dla smaru wytworzonego na roślinnej bazie olejowej, zmodyfikowanego 3% dodatku (smar C)



Rys. 4. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (krzywa płynięcia) dla smaru wytworzonego na roślinnej bazie olejowej, zmodyfikowanego 5% dodatku (smar D)



Rys. 5. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (krzywa płynięcia) dla smaru wytworzonego na roślinnej bazie olejowej, zmodyfikowanego 10% dodatku (smar E)

wynosi 26,3 Pa, co stanowi 4,32%. Dla omawianej kompozycji wyliczona za pomocą modelu Cassona granica płynięcia wynosi 562,3 Pa i jest niższa o 9,68% od wartości granicy płynięcia określonej przy użyciu modelu Binghama i o 5,70% od granicy płynięcia wyliczonej z wykorzystaniem modelu Herschela-Bulkleya. W przypadku kompozycji C, która została zmodyfikowana 3% montmorylonitu (rysunek 3), model Binghama najkorzystniej opisuje

krzywą płynięcia, o czym świadczy współczynnik korelacji wynoszący 0,975. Model Cassona również dobrze określa krzywą płynięcia, bowiem współczynnik korelacji osiąga wartość 0,926, natomiast model Herschela-Bulkleya nie opisuje krzywej w wystarczający sposób, gdyż charakteryzuje się współczynnikiem korelacji wynoszącym zaledwie 0,839 (tablica 4). Mimo że modele Cassona i Binghama dobrze określają krzywą płynięcia dla tej kompozycji, to daje się zauważyć znaczną różnicę w wartości granicy płynięcia w przypadku obu modeli. Wyliczona z modelu Cassona wartość granicy płynięcia wynosiła 895,4 Pa i była niższa o 19,4 Pa od wartości granicy płynięcia określonej przy użyciu modelu Binghama. Natomiast granica płynięcia wyliczona z modelu Herschela-Bulkleya wynosi 824,5 Pa i jest niższa o 9,85% od wartości granicy płynięcia ustalonej przy użyciu modelu Binghama i o 7,92% od określonej z wykorzystaniem modelu Cassona. Dla kompozycji D, która została zmodyfikowana zastosowanym dodatkiem w ilości 5% (rysunek 4), najlepiej krzywą płynięcia opisuje model Binghama, o czym świadczy współczynnik korelacji wynoszący 0,971, ale model Cassona również dobrze określa krzywą, ponieważ współczynnik korelacji w tym przypadku wynosi 0,939.

Tablica 4. Podstawowe parametry modeli reologicznych opisujące krzywe płynięcia

Zawartość dodatku modyfikującego [%]	Model Bingham			Model Herschela-Bulkleya				Model Cassona		
	τ_0 [Pa]	R^2 [-]	η_p [Pa · s]	τ_0 [Pa]	k [Pa · s]	n [-]	R^2 [-]	τ_0 [Pa]	R^2 [-]	η_∞ [Pa · s]
0 (smar A)	82,2	0,963	9,385	71,9	60,6	0,32	0,954	76,5	0,972	7,84
1 (smar B)	622,6	0,969	10,137	596,3	543,8	0,44	0,981	562,3	0,875	8,35
3 (smar C)	914,6	0,975	10,873	824,5	860,8	0,28	0,839	895,4	0,926	9,38
5 (smar D)	754,5	0,971	8,267	673,4	695,4	0,47	0,855	728,1	0,939	8,67
10 (smar E)	624,9	0,967	7,545	470,6	445,6	0,38	0,898	543,4	0,971	8,13

Natomiast model Herschela-Bulkleya opisuje krzywą płynięcia w sposób niezadowalający – niski współczynnik korelacji (tablica 4). Dla omawianej kompozycji smarowej granica płynięcia wyliczona z modelu Bingham wynosi 754,5 Pa i jest wyższa o 3,5% od wartości granicy płynięcia określonej z użyciem modelu Cassona. Najniższą wartość omawianego parametru (674,4 Pa) osiągnięto, stosując do wyliczeń model Herschela-Bulkleya. W tym przypadku wartość granicy płynięcia jest niższa o 10,6% od wartości wyliczonej z modelu Bingham i niższa o 7,37% od określonej z użyciem modelu Cassona. Dla smaru plastycznego zmodyfikowanego 10% montmorylonitu (rysunek 5 – kompozycja E) najkorzystniej do opisu krzywej płynięcia i wyliczenia gra-

nicy płynięcia jest zastosować modele Bingham i Cassona, ponieważ w obu przypadkach współczynnik korelacji jest relatywnie wysoki (0,967 dla modelu Bingham i 0,971 dla modelu Cassona). Natomiast model Herschela-Bulkleya nie opisuje w sposób wystarczający krzywej płynięcia (współczynnik korelacji wynosi 0,898). Wartość granicy płynięcia dla omawianej kompozycji wyliczona z modelu Cassona wynosi 543,4 Pa i jest niższa o 13% od wartości granicy płynięcia określonej z użyciem modelu Bingham, natomiast w przypadku modelu Herschela-Bulkleya granica płynięcia wyniosła 470,6 Pa i była niższa o 13,4% od wartości granicy płynięcia wyliczonej z modelu Cassona i o 24,7% niższa od ustalonej z użyciem modelu Bingham.

Podsumowanie

Na właściwości reologiczne smaru plastycznego wywierają wpływ zarówno rodzaj oleju bazowego i zagęszczacza, jak i dodatku wprowadzonego do smaru, a także technologia jego wytwarzania oraz warunki, w jakich smar jest użytkowany. Oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami zagęszczacza i dodatku powiększa się wraz ze wzrostem udziału procentowego dodatku. Ze wzrostem tego udziału wartość lepkości strukturalnej i granicy płynięcia w smarze także się powiększa. Temperatura wytworzenia smaru oraz intensywność chłodzenia tego procesu mają istotny wpływ na stabilność struktury smaru oraz kształtowanie wartości naprężenia stycznego granicznego. Dla wzmocnienia tej struktury i uczynienia jej bardziej jednorodną oraz odporną na działanie czynników zewnętrznych stosuje się dodatki, które w wymaganym zakresie i stopniu modyfikują międzyfazową energię swobodną pomiędzy olejem bazowym oraz poszczególnymi cząsteczkami zagęszczacza.

Cząsteczki zagęszczaczy smarów plastycznych, będących w zasadzie roztworami koloidalnymi, mają wymiary jednego mikrometra lub są niewiele mniejsze, dlatego dodatek montmorylonitu o wymiarach nanometrycznych wpływa w istotny sposób na lepkość strukturalną oraz granicę płynięcia badanych kompozycji.

Wartość naprężenia stycznego granicznego (granicy płynięcia) rośnie w miarę wzrostu procentowej zawartości dodatku modyfikującego aż do osiągnięcia pewnego optimum. Dowodzi to, że wprowadzenie modyfikatora do smaru nie osłabia, lecz wzmacnia jego przestrzenną strukturę. Ma to istotne znaczenie podczas doboru parametrów konstrukcyjnych przy projektowaniu układu centralnego smarowania kompozycjami smaru plastycznego z dodatkiem montmorylonitu.

Celem pracy było wyznaczenie krzywych płynięcia wybranych smarów plastycznych i aproksymacja wyników pomiarów z modelami reologicznymi w celu obliczenia wartości granicy płynięcia. Wybrano modele zapewniające największy współczynnik korelacji.

Ocena wartości granicy płynięcia przy pomocy modelu Herschela-Bulkleya i wykorzystaniu regresji liniowej pozwoliła na uzyskanie niższej wartości granicy płynięcia przy dość niskim współczynniku korelacji. Model Bingham posłużył do uzyskania najwyższej wartości granicy płynięcia przy wysokim współczynniku korelacji, mimo że zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania dla smarów plastycznych była w tym modelu liniowa. Natomiast model Cassona zapewnił pośrednie wartości granicy płynięcia między modelami Bingham i Herschela-Bulkleya przy stosunko-

wo wysokim współczynniku korelacji. W przypadku wszystkich smarów model Binghama najskuteczniej aproksymował wyniki badań, a model Cassona zapewnił wysokie wartości współczynnika korelacji. Z kolei model Herschela-Bulkleya dał bardzo niskie wartości granicy płynięcia przy małych wartościach współczynnika korelacji, czyli niewystarczająco aproksymował otrzymane wyniki badań.

Uzyskane wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- właściwości reologiczne (granica płynięcia) badanych kompozycji smarowych ulegają istotnej zmianie w zależności od ilości zastosowanego dodatku modyfikującego,
- modyfikowanie roślinnego smaru plastycznego zawartością 1–3% krzemianu warstwowego powoduje wzrost granicy płynięcia,
- zastosowany w eksperymencie montmorylonit oddziałuje synergistycznie z olejem rzepakowym i zagęszczaczem mydlanym, powodując wzrost jednego z podstawowych parametrów reologicznych, jakim jest granica płynięcia,
- wielkość zmian wartości granicy płynięcia zależy od budowy chemicznej i właściwości fizykochemicznych oleju bazowego, kształtowanych przez oddziaływanie międzycząsteczkowe – głównie siły van der Waalsa, oraz wpływu dodatku modyfikującego i składników kompozycji smarowej.

Celowe jest prowadzenie badań nad wyjaśnieniem mechanizmu tak skutecznego działania zastosowanego dodatku modyfikującego na wartość podstawowych właściwości reologicznych, w tym granicy płynięcia dla litowych smarów plastycznych wytworzonych na roślinnej bazie olejowej.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 9, s. 698–706, DOI: 10.18668/NG.2017.09.10

Artykuł nadesłano do Redakcji 25.04.2017 r. Zatwierdzono do druku 7.07.2017 r.

Literatura

- [1] Al-Zahrani S.M.: *A generalized rheological model for shear thinning fluids*. Journal of Petroleum Science and Engineering 1996, vol. 17, s. 211–215.
- [2] Bailey W.J., Weir I.S.: *Investigation of methods for direct rheological model parameter estimation*. Journal of Petroleum Science and Engineering 1998, vol. 21, s. 1–13.
- [3] Beran E.: *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
- [4] Czarny R.: *Smary plastyczne*. WNT, Warszawa 2004, s. 32–52.
- [5] Czarny R.: *Wpływ rodzaju wypełniacza w smarze plastycznym na wartość jego granicy płynięcia*. Seminarium naukowe, Wrocław 19.06.2000.
- [6] Czarny R.: *Wpływ wypełniaczy w smarach plastycznych na właściwości reologiczne tych smarów*. Tribologia 1999, vol. 6, s. 775–782.
- [7] Czarny R.: *Wyznaczanie granicy płynięcia smarów plastycznych*. Tribologia 1998, nr 4, s. 444–452.
- [8] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J.: *Podstawy reologii i reometrii płynów*. Politechnika Łódzka, Łódź 2009.
- [9] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J.: *Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii*. Politechnika Łódzka, Łódź 2014.
- [10] Giannelis E.P., Krishnamoor R., Manias E.: *Polymer silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymers brushes*. Advance Polymer Science 1999, vol. 118, s. 108–122.
- [11] Janecki J., Drabik J., Pawelec E., Bajer J.: *Badanie wpływu nietoksycznych dodatków na charakterystyki tribologiczne smarów plastycznych*. Problemy Eksploatacji 1998, nr 4, s. 159–171.
- [12] Kacperski M.: *Nanokompozyty polimerowe. Cz. II. Nanokompozyty na podstawie polimerów termoplastycznych i krzemianów warstwowych*. Polimery 2003, nr 2, s. 83–90.
- [13] Kelessidis V.C., Maglione R., Tsamantaki C., Aspirtakis Y.: *Optimal determination of rheological parameters for Herschel-Bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling*. Journal of Petroleum Science and Engineering 2006, vol. 53, s. 203–224.
- [14] Kelessidis V.C., Maglione R.: *Modeling rheological behavior of bentonite suspensions as Casson and Robertson-Stiff fluids using Newtonian and true shear rates in Couette viscometry*. Powder Technology 2006, vol. 168, nr 3, s. 134–147.
- [15] Khataniar S., Chukwu G.A., Xu H.: *Evaluation of rheological models and application to flow regime determination*. Journal of Petroleum Science and Engineering 1994, vol. 11, s. 155–164.
- [16] Kiljański T., Dziubiński M., Sęk J., Antosik K.: *Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej*. EKMA Krzysztof Antosik, Warszawa 2009.
- [17] Kobylarz J.: *Oleje smarowe i hydrauliczne uzyskane na bazie oleju rzepakowego*. Przegląd Techniki Rolniczej i Leśnej 1997, nr 3, s. 10–16.
- [18] Korff J., Fessenbecker A.: *Additives for biodegradable lubricants*. NLGI Spokesman 1993, nr 7, s. 19–24.
- [19] Kozdrach R.: *The influence of vegetable dispersion phase on rolling contact fatigue of biodegradable lubricating greases*. Tribologia 2016, nr 6, s. 57–67.
- [20] Kozdrach R.: *The tribological properties of lubricating greases based on renewable oils*. Tribologia 2016, nr 2, s. 61–72.
- [21] Kozdrach R.: *Wpływ nanododatków ceramicznych na charakterystyki tribologiczne biodegradowalnych smarów plastycznych*. Tribologia 2012, nr 4, s. 75–88.
- [22] Kozdrach R.: *Wpływ rodzaju fazy dyspergującej na zmianę właściwości tribologicznych smarów plastycznych*. Tribologia 2012, nr 6, s. 85–97.
- [23] Kozdrach R.: *Wpływ synergizmu dodatków zawierających krzem na zmiany charakterystyk trybologicznych smaru plastycznego*. Nafta-Gaz 2015, nr 2, s. 110–118.
- [24] Kozdrach R.: *Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę właściwości smarnych biodegradowalnego smaru plastycznego wytworzonego na bazie roślinnej*. Nafta-Gaz 2012, nr 11, s. 868–876.

- [25] Kozdrach R.: *Zastosowanie montmorylonitu jako dodatku modyfikującego właściwości tribologiczne smaru plastycznego wytworzonego na bazie roślinnej*. Nafta-Gaz 2015, nr 12, s. 1029–1036, DOI: 10.18668/NG2015.12.12.
- [26] Kozdrach R., Molenda J.: *Testowanie właściwości eksploatacyjnych ekologicznych smarów plastycznych modyfikowanych dodatkiem polimerowo-krzemionkowym*. Tribologia 2012, nr 6, s. 99–111.
- [27] Królikowski W., Roslaniec Z.: *Nanokompozyty polimerowe*. Kompozyty 2004, nr 4, s. 3–16.
- [28] Maskaev A., Mankovskaya N., Lendel I., Fedorovskii T., Simurova E., Terenteva V.: *Preparation of 12-hydroxystearic acid, the raw material for plastic greases*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Springer, New York 1971.
- [29] Mencil K., Kellar K., Jurkowski B.: *Technologia otrzymywania nanokompozytów poliamidowo-montmorilonitowych*. Czasopismo Techniczne 2009, nr 3, s. 229–235.
- [30] Mucha J., Stańkowski L.: *Smary plastyczne – cz. 2. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji* 1993, nr 5, s. 22–23.
- [31] Mullineux G.: *Non-linear least squares fitting of coefficients in the Herschel-Bulkley model*. Applied Mathematical Modelling 2008, vol. 32, s. 2538–2551.
- [32] Munawar K., Badrul Mohamed J., Abdul Aziz Abdul R.: *Rheological and statistical evaluation of nontraditional light-weight completion fluid and its dependence on temperature*. Journal of Petroleum Science and Engineering 2011, vol. 77, nr 1, s. 27–33.
- [33] *Nanonauka i nanotechnologia. Narodowa strategia dla Polski*. Raport Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Warszawa 2006.
- [34] Nora A., Szczepanek A., Koenen G.: *Metallic Soaps*. [W:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [35] Olejnik M.: *Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków*. Techniczne Wyroby Włókiennicze 2008, nr 5, s. 25–31.
- [36] Pagacz J., Pielichowski K.: *Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii*. Czasopismo Techniczne 2007, nr 1, s. 133–147.
- [37] Pawelec E., Siwiec E.: *Wpływ dodatków smarnych na wybrane właściwości reologiczne*. Tribologia 2012, nr 6, s. 129–138.
- [38] Piecyk L.: *Nanokompozyty termoplastyczne*. Tworzywa Sztuczne 2006, nr 2, s. 20–25.
- [39] Sinha Ray S., Okamoto M.: *Polymer layered silicates as nanocomposites are view from preparation to processing*. Progress Polymer Science 2003, vol. 28, s. 1539–1549.
- [40] *Smary plastyczne: Wiadomości ogólne (cz. I)*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1996, nr 30, s. 10–14.
- [41] *Środki smarowe dla przemysłu spożywczego*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1997, nr 37, s. 10–12.
- [42] Torrance A.A., Morgan J.E., Wang T.Y.: *An additives influence on the pitting and wear of ball bearing steel*. Wear 1996, vol. 192, s. 117–123.
- [43] Wietelmann U., Bauer R.J.: *Lithium and Lithium Compounds*. [W:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- [44] Yonggang M., Jie Z.: *A rheological model for lithium lubricating grease*. Tribology International 1998, vol. 31, nr 10.



Mgr inż. Rafał KOZDRACH
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy
Instytut Badawczy
ul. Pułaskiego 6/10
26-600 Radom
E-mail: rafal.kozdrach@itee.radom.pl