

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

**INSTYTUT KONSTRUKCJI
I EKSPLOATACJI MASZYN**

Raport serii PRE nr 005

Rozprawa doktorska

**Wpływ rodzaju smaru plastycznego i
materiału ścianki na wybrane właściwości
reologiczne warstwy przyściennej.**

KRZYSZTOF BIERNACKI

Promotor:
Dr hab. inż. Ryszard Czarny,
Prof. ndzw. Politechniki Wrocławskiej

Spis treści.

1. Wstęp.	.3.
2. Smary plastyczne.	.6.
2.1. Rodzaje smarów plastycznych.	.6.
2.2. Modele reologiczne smarów plastycznych.	.9.
2.3. Smarowanie maszyn i urządzeń smarami plastycznymi.	.11.
3. Stan wiedzy na temat zjawisk występujących w warstwie przyściennej smaru plastycznego.	.16.
4. Sposoby pomiaru wielkości reologicznych smarów plastycznych.	.34.
4.1. Reometry kapilarne.	.34.
4.2. Reometry rotacyjne.	.35.
4.2.1. Układ złożony z dwóch współosiowych cylindrów (przepływ Couett'a).	.36.
4.1.2. Układ stożek - płytki.	.38.
4.2. Wpływ smaru z przestrzeni zawartej pomiędzy dwiema równoległe zbliżającymi się do siebie płytkami.	.39.
5. Teza i cele pracy.	.45.
6. Analiza teoretyczna zjawisk zachodzących w warstwie przyściennej smaru plastycznego.	.46.
6.1. Oddziaływanie smaru plastycznego z powierzchnią elementu układu smarowniczego.	.46.
6.1.1. Wpływ oddziaływania dipolowego na powstawanie warstwy przyściennej.	.46.
6.1.2. Opis warstwy przyściennej.	.48.
6.2. Model reologiczny warstwy przyściennej smaru plastycznego.	.49.
6.3. Model opisujący zmianę wartości lepkości strukturalnej w strefie powierzchniowej smaru plastycznego.	.51.
7. Przedmiot i metodyka badań doświadczalnych.	.55.
7.1. Zakres badań.	.55.
7.2. Smary plastyczne wybrane do badań.	.55.
7.3. Urządzenia pomiarowe i metodyka przebiegu badań.	.57.
7.3.1. Pomiary naprężeń stycznych w reometrze rotacyjnym Rheotest 2.1.	.57.
7.3.2. Pomiar wartości nacisku podczas wypływu smaru z przestrzeni zawartej pomiędzy dwiema równoległymi powierzchniami przemieszczającymi się względem siebie.	.63.
7.4.1. Badania oporów przepływu smarów przez przewody.	.66.
8. Wyniki badań doświadczalnych wstępnych.	.71.
8.1. Wyniki pomiarów dla smaru wapniowego CSW-1.	.71.
8.2. Wyniki pomiarów dla smaru litowego Industria LT4-EP-1.	.74.

8.3. Wyniki pomiarów dla kompleksowego smaru glinowego Aliten EP-1.	.75.
8.4. Wyniki pomiarów dla smaru polimerowego Wikson EP-1.	.78.
8.5. Wnioski.	.79.
9. Wyniki doświadczalnych badań podstawowych nad zmianami wartości naprężeń stycznych w warstwie przyściennej smarów plastycznych.	.80.
9.1. Zależność wartości naprężeń stycznych w zależności od gradientu prędkości ścinania.	.80.
9.2. Wpływ temperatury i rodzaju materiału ścianki na rozkład naprężeń stycznych.	.86.
9.3. Porównanie wartości naprężeń stycznych w smarach plastycznych w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE z wartością tych naprężeń w pobliżu ścianek wykonanych z innych materiałów.	.92.
9.4. Wpływ chropowatości powierzchni na powstawanie warstwy przyściennej w smarach plastycznych.	.98.
9.5. Uwagi i wnioski.	.107.
10. Wyniki badań doświadczalnych nad wpływem smaru plastycznego spomiędzy dwóch równolegle zbliżających się do siebie płytek.	.109.
10.1. Wyniki pomiarów i ich analiza.	.109.
10.2. Podsumowanie i wnioski.	.113.
11. Badania doświadczalne nad oporami przepływu smarów plastycznych w przewodach.	.114.
11.1. Wpływ rodzaju materiału przewodu na wartość naprężeń stycznych podczas przepływu smarów plastycznych.	.114.
11.2. Porównanie wartości naprężeń stycznych uzyskanych podczas pomiarów w reometrze rotacyjnym i reometrze kapilarnym.	.117.
11.3. Wnioski.	.123.
12. Podsumowanie, wnioski i kierunki przyszłych badań.	.124.
12.1. Podsumowanie.	.124.
12.2. Wnioski.	.124.
12.3. Kierunki przyszłych badań.	.125.
Literatura.	.127.

1. Wstęp.

W miarę postępu automatyzacji działania maszyn, urządzeń jak i samych procesów technologicznych następuje również automatyzacja sposobów smarowania. Automatyzacja ta wymaga wdrażania nowoczesnych urządzeń smarowniczych, którymi w szczególności są układy centralnego smarowania. Od układów tych wymaga się wysokiej dokładności w dozowaniu środka smarującego, w wymaganych odstępach czasu jak i niezawodności ich działania. Aby układy smarownicze pracowały poprawnie to sprawą istotną jest znajomość właściwości reologicznych smarów plastycznych oraz poznanie zależności tych właściwości od warunków, w jakich te smary są użytkowane. Pojawia się zatem konieczność poznania wpływu jaki wywierają warunki eksploatacyjne na powstawanie oporów przepływu smaru w takich układach oraz dokładnego wyznaczenia wartości tych oporów. Jeśli zastosowany smar ma w całości pełnić swoją rolę musi on spełniać dwa podstawowe wymogi, którymi są:

- zapewnienie jak najlepszych warunków tribologicznych w smarowanym węźle ślizgowym lub tocznym,
- wykazanie jak najmniejszych i możliwych do oszacowania oporów przepływu podczas dostarczania danego smaru do tego węzła.

Praca poświęcona jest analizie drugiego z powyższych wymogów ze szczególnym uwzględnieniem oporów przepływu w przewodach. Analizę tę oparto na badaniu zjawisk, jakie zachodzą na styku smaru plastycznego i ścianki przewodu smarowego, skupiając się głównie na wpływie rodzaju materiału tego przewodu i rodzaju zagęszczacza smaru na przebieg tych zjawisk.

Pewne informacje na ten temat znajdują się w literaturze [13, 26, 27, 77, 85, 86] jednak są to informacje niepełne, a celem autorów tych prac nie było wskazanie materiałów, które najlepiej nadają się na przewody smarowe. Wszyscy ci autorzy zgadzają się, co do tego, że smar plastyczny wytwarza na ściance przewodu warstwę przyścienną. Nie ma jednak wniosków uogólniających dotyczących wpływu rodzaju materiału ani rodzaju smaru na kształtowanie się tej warstwy, a próby wyjaśnienia zjawiska tworzenia się warstwy przyściennej są niepełne. Zważywszy na różnorodność stosowanych smarów, ich różne właściwości reologiczne oraz wpływ na te właściwości czynników zewnętrznych można stwierdzić, że przydatność informacji zawartych w dostępnej literaturze jest ograniczona.

Zamieszczone w literaturze informacje wykazują przede wszystkim brak danych pozwalających oszacować wielkość oporów przepływu. Nie pozwalają również na wskazanie materiałów na przewody smarowe, w których opory te będą najmniejsze. Praca niniejsza ma, zatem na celu uzupełnienie wiedzy dotyczącej tych zagadnień.

Praca składa się z 12 rozdziałów. We wprowadzeniu (podrozdział 2.1) scharakteryzowano smary plastyczne koncentrując się głównie na smarach zagęszczonych mydlami metalicznymi, gdyż są one najczęściej stosowane. W podrozdziale 2.2 omówiono istniejące modele reologiczne smarów plastycznych, a także wskazano na zalety i wady tych modeli. W podrozdziale 2.3 omówiono najczęściej stosowane rodzaje układów centralnego smarowania smarami plastycznymi oraz zwrócono uwagę na potrzebę prowadzenia badań, które pozwolą poznać wpływ różnych czynników na wartość oporów przepływu smarów w tych układach.

Przegląd aktualnego stanu wiedzy na temat zjawisk zachodzących w warstwie przyściennej w smarach plastycznych zawarto w rozdziale 3. Rozdział ten ma w szczególności na celu pokazanie wpływu zjawisk związanych z formowaniem się warstwy przyściennej na właściwości tribologiczne i reologiczne smarów. W tej części pracy wykazano też pewne braki i nieścisłości w obecnym stanie wiedzy, co zdaniem autora

spowodowało potrzebę badań w tej dziedzinie. Przegląd literatury zawiera analizę mechanizmu, który jest odpowiedzialny za tworzenie warstwy przyściennej i w dalszej części praca jest skoncentrowana głównie na tym problemie. Rozdział 4 zawiera analizę przepływu smaru plastycznego w reometrze kapilarnym, rotacyjnym oraz pomiędzy dwiema zbliżającymi się do siebie płytkami.

Przegląd literatury i jej krytyczna analiza pozwoliły określić tezę i cel pracy (rozdział 5).

W rozdziale 6 autor przedstawił własną koncepcję budowy warstwy przyściennej, a także opisał mechanizm w wyniku, którego ta warstwa powstaje. W rozdziale 6 zaproponowany został również model rozkładu lepkości strukturalnej w warstwie przyściennej smaru plastycznego. Model ten jest rozszerzeniem i uogólnieniem równania, które zostało wcześniej zaproponowane [25].

Określenie przedmiotu i metodyki badań znajdujące się w rozdziale 7 zostało sformułowane na podstawie wniosków wypływających z poprzednich rozdziałów. W tej części zawarto opis stanowisk pomiarowych ich oprzyrządowania, a także rodzaje wytypowanych do badań materiałów ścianki oraz smarów plastycznych.

W rozdziale 8 przedstawiono wyniki doświadczalnych badań wstępnych przeprowadzonych w reometrze rotacyjnym. Podczas badań tych stwierdzono, że zjawiska przyścienne ujawniają się szczególnie w zakresie niższej temperatury i przy niewielkich wartościach gradientu prędkości ścinania. Wnioski te zdeterminowały kierunek dalszych badań prowadzonych w celu lepszego poznania zjawisk związanych z powstawaniem warstwy przyściennej w smarach plastycznych.

Rozdział 9 zawiera wyniki badań doświadczalnych nad wpływem na przebieg zjawisk w warstwie przyściennej parametrów, jakie dobrano na podstawie opisanych w rozdziale 8 pomiarów wstępnych. Wyniki tych badań pozwoliły sformułować wnioski uogólniające dla materiałów w odniesieniu do zjawisk przyściennych, a także wskazać materiały, z których powinny być wykonywane przewody układów smarowniczych. W rozdziale 9 autor podjął też próbę wyjaśnienia przyczyny zjawisk występujących w smarach plastycznych, które zostały zaobserwowane zarówno przez autora jak i innych badaczy zajmujących się podobną tematyką.

W rozdziale 10 opisano wyniki badań, które dodatkowo potwierdziły istnienie warstwy przyściennej w smarach plastycznych, a także umożliwiły przybliżony pomiar jej grubości. Na podstawie wyników tych pomiarów można było opisać budowę warstwy przyściennej i stwierdzić, iż jest ona zgodna z koncepcją wcześniej zaproponowaną przez autora niniejszej pracy. Wszystkie wyniki pomiarów, które opisano w rozdziałach 8, 9 i 10 pozwalają stwierdzić, że powstawanie warstwy przyściennej uwarunkowane jest rodzajem materiału ścianki i rodzajem zagęszczacza w smarze plastycznym, a opory przepływu smarów w przewodach są również związane z tymi czynnikami.

Pomiary dotychczas wymienione przeprowadzono w reometrze rotacyjnym i przy zastosowaniu dwóch równoległe zbliżających się płytek, których geometria powierzchni była inna aniżeli powierzchni ścianki przewodu. Dlatego przeprowadzono też pomiary oporów, jakie stawia smar plastyczny podczas przepływu w przewodach o średnicach stosowanych w układach smarowniczych. Badania te opisane w rozdziale 11, potwierdzają wnioski teoretyczne wynikające z poprzednich rozdziałów. Na podstawie wyników badań, które opisano w tym rozdziale, a także w rozdziałach poprzednich można sformułować wytyczne do doboru materiałów na budowę przewodów smarowniczych w układach centralnego smarowania.

Wyniki analizy literatury i pomiarów eksperymentalnych pozwoliły na sformułowanie wniosków wynikających z pracy, które zamieszczono w rozdziale 12. W części tej wskazano

też na konieczność dalszych badań, które pozwolą poznać dokładniej zjawiska związane z właściwościami reologicznymi smarów plastycznych.

Część badań oraz budowę aparatury pomiarowej zrealizowano w ramach grantu nr 35.072.3/W-10, a znaczna część materiału badawczego została wcześniej opublikowana lub zaprezentowana na konferencjach naukowych w kraju.

Podczas realizacji pracy autor spotkał się z dużą życzliwością i pomocą ze strony wielu osób. Autor w tym miejscu pragnie podziękować:

Prof. dr hab. inż. Romualdowi Będzińskiemu z Instytutu I- 16 PWr

Dr hab. inż. Jerzemu Kalecie Dyrektorowi Instytutu I- 19 PWr.

Prof. dr hab. inż. Zygmuntowi Sadowskiemu z Instytutu I –13 PWr.

Dr inż. Jarosławowi Filipiakowi z Instytutu I- 16 PWr

Dr inż. Wojciechowi Błażejewskiemu z Instytutu I- 19 PWr

Panu Leszkowi Czarnemu z Instytutu I – 16 PWr.

oraz

Dyrekcji firmy Petro – Oil BUWAR z Legnicy.

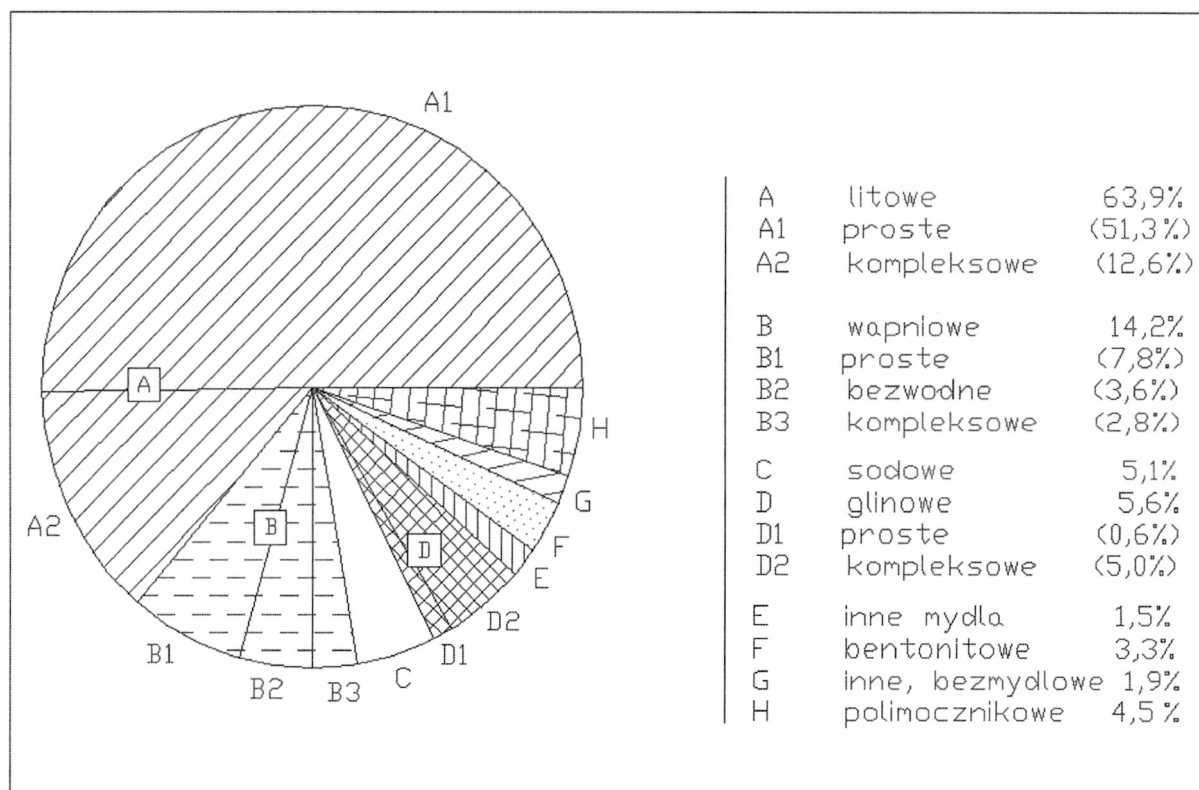
2. Smary plastyczne.

2.1. Rodzaje smarów plastycznych.

Smary plastyczne są układami koloidowymi gdzie fazą rozpraszającą jest olej, a fazą rozpraszaną zagęszczacz. W celu poprawy określonych właściwości dodaje się do nich różne dodatki uszlachetniające i wypełniacze.

Najczęściej używanym podziałem smarów to pogrupowanie ich w zależności od rodzaju zagęszczacza i tutaj rozróżniamy smary z zagęszczaczami organicznymi i nieorganicznymi. Zagęszczaczami organicznymi są: sole wyższych kwasów tłuszczowych (mydła) takich metali jak lit, wapń, sód, glin, a także węglowodory naturalne lub sztuczne takie jak asfalty, wiskozatory polimerowe, polimery i związki mocznikowe (dwumocznik, tetramocznik lub polimocznik). Rolę zagęszczaczy nieorganicznych najczęściej pełnią: glinki bentonitowe, żel krzemionkowy, mika, tlenki glinu oraz dwusiarczki molibdenu.

Najczęściej produkowane są smary z zagęszczaczami mydlowymi, które spotyka się w dwóch odmianach jako proste i kompleksowe [7]. Rolę zagęszczacza w smarach prostych pełnią najczęściej sole kwasu 12-hydrosystearynowego i stearynowego natomiast w skład zagęszczaczy kompleksowych wchodzi mieszanina soli różnych kwasów organicznych. Jak przedstawiono na rysunku 2.1 najpowszechniej produkowanymi i stosowanymi są smary z zagęszczaczem litowym.



Rys. 2.1. Procentowe zestawienie średniego udziału poszczególnych zagęszczaczy stosowanych podczas wytwarzania smarów plastycznych w skali światowej [7]

W **smarach litowych** prostych rolę zagęszczacza pełni 12-hydroksystearynian litu. Smary te charakteryzują się: wysoką temperaturą kroplenia (ok. 200 °C), dużą stabilnością mechaniczną i strukturalną, a także są odporne na działanie wody. Zakres temperatury pracy

zależy od składu smaru, rodzaju oleju bazowego oraz zawartości dodatków głównie antyutleniających. Pozytywną cechą zagęszczaczy litowych jest to, że cząstki ich struktury mają kształt pasków o różnych wymiarach i dodanie ich do oleju bazowego powoduje większy wzrost lepkości smaru w porównaniu z innymi zagęszczaczami [25]. Wskutek tego do produkcji tych smarów potrzeba mniejszej ilości mydła litowego lub można stosować oleje bazowe o różnych (nawet bardzo małych) wartościach lepkości. Wadą tych smarów jest znaczny wzrost ich lepkości w miarę spadku temperatury [8, 25].

Często stosowane są także **smary wapniowe i sodowe**. Do podstawowych zalet smarów **wapniowych** należą: odporność na działanie wody, dobra ochrona smarowanych powierzchni przed korozją, niskie koszty produkcji, gładka tekstura i dostateczna stabilność mechaniczna. Wytwarzane są one na bazie olejów mineralnych, a zawartość w nich zagęszczacza – mydła wapniowego dochodzi do 20 %. Smary wapniowe zawierają także od 1% do 3 % wody, która spełnia rolę stabilizującą. Wadą tych smarów jest ich niska temperatura kroplenia, a także mniejszy aniżeli w wypadku innych smarów zakres temperatury roboczej, co ogranicza ich stosowanie [25, 33]. Mogą one pracować w temperaturze nie wyższej aniżeli 60 °C, a do 80 °C tylko krótkotrwale.

Wyższą temperaturą kroplenia charakteryzują się smary **sodowe** (ok. 200 °C), które dodatkowo dobrze zabezpieczają smarowane powierzchnie przed korozją oraz wyróżniają się wyższą odpornością na ścinanie. Nie są odporne na działanie wody, która je wymywa lub tworzy z nimi emulsję. Smary te obecnie przeznaczone są do smarowania tzw. „gorących łożysk” [25, 33]

Coraz częściej stosowane są smary zagęszczone mydłami kompleksowymi, czyli tzw. **smary kompleksowe**. W smarach tego typu zagęszczacz stanowi mieszaninę soli kwasu 12-hydroksystearynowego z solami innych kwasów organicznych, które posiadają krótsze łańcuchy węglowe. Tego typu smary powstają, gdy zagęszczaczami są sole metali jednowartościowych np. lit - Li^{+1} lub sód - Na^{+1} .

Do zalet **kompleksowych smarów litowych** należą: znaczne podwyższenie temperatury kroplenia, duża odporność na utlenienie i działanie wody oraz znacznie większa stabilność termiczna i mechaniczna. Można je zatem stosować jako smary wielofunkcyjne. Mydła kompleksowe mają także wyższą zdolność zagęszczającą aniżeli mydła proste dzięki czemu można użyć mniejszą ilość zagęszczacza lub olej bazowy o niższej lepkości. Podstawową wadą **kompleksowych smarów litowych** jest ich wysoka cena, ale duża wydajność zagęszczającego mydła równoważy wyższe koszty tego zagęszczacza.

Również **kompleksowe smary wapniowe** mogą być stosowane w znacznie wyższej temperaturze (co najmniej 2,5-krotnie) aniżeli proste smary wapniowe. Kompleksowe smary wapniowe (w przeciwieństwie do kompleksowych smarów litowych) zawierają dużo zagęszczacza i dzięki temu wykazują bardzo dobre właściwości smarujące w warunkach dużych obciążeń.

Kompleksowe smary sodowe również zawierają procentowo większą ilość zagęszczacza aniżeli smary sodowe proste. Ze względu na to, że wydzielanie oleju z tych smarów jest niewielkie dlatego stosuje się je do smarowania węzłów tribologicznych narażonych na wysoki poziom wibracji oraz do smarowania wysokoobrotowych łożysk tocznych [25].

W wypadku smarów gdzie zagęszczaczami są sole metali o wyższej wartościowości np. Al^{+3} , do jonu metalu dołączone są rodniki różnych kwasów organicznych. W smarze **glinowym kompleksowym** rolę zagęszczacza pełni 12-hydroksystearynianobenzoesan glinu [4, 25, 70]. Glinowe smary kompleksowe są droższe aniżeli smary glinowe proste, jednak są one szerzej stosowane z uwagi na wysoką odporność na działanie wody i możliwość pracy w temperaturze wyższej (do 260 °C) [33].

W grupie smarów z zagęszczaczami organicznymi najstarszymi są smary **polimocznikowe**. Związki mocznikowe nie zawierają metali, a przez to smary nimi zagęszczane są bardziej odporne na utlenianie aniżeli smary zagęszczone mydłami metalicznymi. Po wprowadzeniu inhibitorów utleniania do tych smarów oraz zastosowaniu wysokorafinowanych olejów uzyskuje się bardzo dobre smary wysokotemperaturowe [25].

Do najczęściej produkowanych smarów z **zagęszczaczami nieorganicznymi** należą smary **bentonitowe**, które wytwarzane są na bazie wysokolepkich olejów. Charakteryzują się one stosunkowo płaską charakterystyką lepkościowo temperaturową, a w temperaturze ujemnej ich zmiana konsystencji w porównaniu z innymi smarami jest nieznaczna [25, 87]. Bentonit nie ma temperatury kroplenia i dlatego smary bentonitowe stosowane są jako smary wysokotemperaturowe. Do wad tych smarów należy zaliczyć: kolizyjność z innymi smarami, niedostateczną ochronę smarowanych powierzchni przed korozją, a także słabą odporność na ścinanie mechaniczne [25, 33].

Smary plastyczne wytwarzane są głównie na bazie oleju mineralnego lub rzadziej syntetycznego, a zawartość tego oleju w smarze dochodzi do 95% [54]. Jako **olej bazowy** stosowany jest najczęściej olej mineralny złożony z węglowodorów otrzymywanych w wyniku przerobu ropy naftowej. Na bazie oleju mineralnego wytwarza się ok. 90 % wszystkich smarów plastycznych.

Jako **bazowe oleje syntetyczne** stosowane są: syntetyczne oleje węglowodorowe, poliglikole, syntetyczne estry oraz ciekłe silikony [33, 54]. Rodzaj oleju bazowego ma wpływ przede wszystkim na: smarność, wrażliwość na działanie temperatury, właściwości dyspergujące w odniesieniu do zagęszczacza, a także odporność na utlenienie. Z uwagi jednak na to, że nie zawsze ich właściwości są zadowalające, szczególnie w odniesieniu do warunków ekstremalnych (temperatura bardzo wysoka lub niska, próżnia) rozszerzana jest ciągle produkcja olejów syntetycznych lub półsyntetycznych, do których należą m.in. estry, silikony, fluorosilikony. Oleje te umożliwiają wytwarzanie smarów o różnych nieraz bardzo specyficznych właściwościach.

Jedynie nieliczne smary złożone z oleju bazowego i zagęszczacza mają wszystkie pożądane cechy. Dlatego powszechnie stosuje się różnego rodzaju **dodatki i wypełniacze** polepszające ich właściwości lub zapobiegające niepożądanym efektom. Najczęściej stosowanymi dodatkami są dodatki poprawiające smarność, a także dodatki na wysokie naciski (dodatki EP) i przeciwwieżyciowe (dodatki AW) [33, 64]. Dodatkiem poprawiającym smarność jest np. grafit, dwusiarczek molibdenu lub PTFE [28]. Najczęściej stosowane związki powinny mieć działanie wszechstronne i dlatego dodatki AW znajdują także zastosowanie jako dodatki EP. Do tej grupy należą np. ditiofosforany cynku, a związki takie nazywane są dodatkami wielofunkcyjnymi.

W smarach obecne są także dodatki antykorozyjne mające zapewnić ochronę smarowanych powierzchni przed rdzewieniem. Najczęściej stosowanymi związkami są tutaj sulfonowe związki organiczne [64, 68]. Te same związki pełnią też rolę antyutleniaczy i deaktywatorów metali. Antyutleniacze zapobiegają utlenieniu bazy olejowej i innych składników smarów plastycznych, natomiast deaktywatory metali mają na celu zapobieganie katalizowaniu przez metale niepożądanych reakcji, które mogą zachodzić na smarowanych powierzchniach [64].

Najczęściej stosowanymi wypełniaczami są grafit, dwusiarczek molibdenu lub polimery jak np. politetrafluoroetylen PTFE (teflon) [28]. Wypełniacze nie rozpuszczają się w oleju bazowym, a jedynie tworzą w smarze zawiesinę i spełniają podobną rolę jak zagęszczacz, ale mogą także służyć jako dodatki.

2.2. Modele reologiczne smarów plastycznych.

Smary plastyczne znacznie różnią się od innych cieczy stosowanych w technice, ponieważ są one koloidami o wysokiej lepkości, a dzięki swym właściwościom reologicznym należą do grupy cieczy nienewtonowskich. W tego rodzaju cieczach wartość naprężeń stycznych, a także ich lepkość nie są liniowo zależne od gradientu prędkości ścinania.

Smary plastyczne są również cieczami reoniestabilnymi co przejawia się spadkiem wartości naprężeń stycznych podczas ich przepływu, a następnie po ustaniu ścinania wartość tych naprężeń ulega podwyższeniu. Zjawisko to nazywane tiksotropią spowodowane jest niszczeniem wiązań pomiędzy włóknami zagęszczacza w wyniku działania naprężeń stycznych występujących podczas przepływu. Po ustaniu działania naprężeń struktura smaru ulega częściowej odbudowie, co przejawia się wzrostem wartości naprężeń.

Wszystkie te cechy powodują, że próby opracowania modeli reologicznych dla smarów plastycznych napotykają na istotne trudności. Najprostszym i najstarszym modelem za pomocą którego próbowano opisać reologiczne właściwości smaru plastycznego jest model Binghama w postaci:

$$\tau = \tau_0 + \eta D \quad (2.1)$$

gdzie:

τ_0 - naprężenie styczne graniczne
 D – gradient prędkości ścinania
 η – lepkość dynamiczna

Jest to jednak model bardzo uproszczony, jakkolwiek równanie 2.1 uwzględnia naprężenie styczne graniczne. Model ten nie jest wystarczający do opisu reologicznych właściwości smarów plastycznych, ponieważ nie uwzględnia nieliniowych właściwości smarów.

Sisko [73] wprowadził parametr reologiczny n_s , przez co jego model lepiej opisuje właściwości smaru podczas przepływu, aniżeli równanie Binghama. Równanie Sisko uwzględnia już nienewtonowskie właściwości smaru plastycznego.

$$\tau = aD + bD^{1/n_s} \quad n_s > 1 \quad (2.2)$$

gdzie:

a , b i n_s – są to stałe zależne od rodzaju smaru i wynoszą $a = 2.7 - 22.6$,
 $b = 1940 - 4650$, $n_s = 7.194 - 18.518$ [73].

Oba człony równania Sisko zależą jednak od wartości gradientu prędkości ścinania D w związku z tym model Sisko nie uwzględnia naprężenia stycznego granicznego. Jest to istotna wada tego modelu.

Herschel i Bulkley [41] podali równanie, które opisując zmiany wartości naprężeń stycznych uwzględnia zarówno naprężenie styczne graniczne τ_0 jak i właściwości nienewtonowskie smarów plastycznych.

$$\tau = \tau_0 + (kD)^{1/n_B} \quad n_B > 1 \quad (2.3)$$

Model ten jest najpowszechniej stosowanym modelem opisującym właściwości reologiczne smarów plastycznych. Współczynnik k określany jest w literaturze różnie, gdyż

jedni autorzy opisują go jako lepkość inni opisują go jako współczynnik konsystencji, a także jako wielkość, która nie opisuje właściwości materiału. Autorzy modelu określają go jako stałą materiałową zależną od stopnia koncentracji zagęszczacza [41]. Częste stosowanie tego modelu przez różnych badaczy wprowadza do niego także nieścisłości. Zamieszczone w równaniu 2.3 parametry k i D są wielkościami wzajemnie na siebie wpływającymi i parametr k może przyjąć wielkość ustaloną, ale dopiero przy dużych wartościach gradientu prędkości ścinania D . Powinno się, zatem do potęgi $1/n_B$ podnosić cały iloczyn kD , a nie tylko D [25]. Ponadto w modelu Herschel – Bulkley’a nie ma ograniczenia dla wartości współczynnika k , a w takim wypadku dla $D \rightarrow \infty$ współczynnik k może osiągać bardzo małe wartości. Wyznaczając lepkość na podstawie tego modelu

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{\tau_0 + (kD)^{1/n_B}}{D} \quad (2.4)$$

dla $D \rightarrow \infty$ otrzymuje się $\eta \rightarrow 0$. Wartość lepkości strukturalnej smaru spada tutaj poniżej wartości lepkości oleju bazowego i jest to istotna nieścisłość tego modelu [25].

Eyring i Ree zaproponowali opis naprężeń stycznych w czasie przepływu smaru za pomocą równania składającego się z dwóch części [67]:

$$\tau = x_1 \frac{\beta_1}{\alpha_1} D + x_2 \frac{\sinh^{-1} \beta_2}{\alpha_2} D \quad (2.5)$$

gdzie:

- $1/\alpha_1$ – naprężenie styczne,
- $1/\beta_1$ – intensywność ścinania dla przepływu newtonowskiego,
- $1/\alpha_2$ i $1/\beta_2$ – odpowiednie wielkości dla przepływu nienewtonowskiego,
- $x_{1,2}$ - udziały powierzchniowe poszczególnych rodzajów przepływu.

Człon pierwszy tego równania opisuje przepływ newtonowski, natomiast człon drugi - nienewtonowski [67]. Model ten ma jednak istotne wady ponieważ Eyring i Ree dzielą smar plastyczny na poszczególne składniki bez jakichś wyraźnych przyczyn. Nie podają także propozycji jak oszacować współczynniki x_1 i x_2 . Zdaniem autora niniejszej pracy smar plastyczny należy traktować jako układ całościowy.

Poważnym brakiem tego modelu jest także nie uwzględnienie w nim naprężenia stycznego granicznego. Jest to ujemna cecha proponowanego przez Eyring’a i Ree modelu przepływu smarujących cieczy nienewtonowskich. Na niekompletny model Eyring’a powołują się badacze nawet wiele lat później. Tayalt, Sinhasen i Singh zaproponowali w roku 1982, model nie uwzględniający naprężenia granicznego do analizy zachowania się nienewtonowskich cieczy smarujących, (czyli także smarów plastycznych) w kontakcie z czopem wału, podczas hydrodynamicznych warunków pracy łożyska ślizgowego [79]. Modele reologiczne dla smarów plastycznych, które nie uwzględniają naprężenia stycznego granicznego należy uznać za niepełne.

Równaniem, które nie traktuje smaru jako układu całościowego jest także równanie w postaci [3, 78]:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p (D)^{n_B-1} D + \eta_{ol} D \quad (2.6)$$

gdzie obok oznaczeń podanych poprzednio:

η_p – tzw. lepkość plastyczna,
 η_{ol} – lepkość dynamiczna smaru gdy $D \rightarrow \infty$
 n_B - parametr reologiczny przy czym $0,3 < n < 0,7$ [3] i $0,3 < n < 0,8$ [78].

Równanie to uwzględnia naprężenie styczne graniczne smaru plastycznego τ_0 , przy czym dla małych wartości gradientu prędkości ścinania D dominują wartości obliczane według członu drugiego natomiast dla dużych wartości D – według członu trzeciego [3, 78].

W modelu opisywanym przez to równanie można dostrzec niekonsekwencję. Autorzy publikacji [3, 78] wprowadzili tzw. lepkość plastyczną, która opisuje przede wszystkim wiązania przestrzenne oraz oddziaływanie podczas wzajemnych przemieszczeń cząstek zagęszczacza. W takim wypadku lepkość plastyczna jest funkcją gradientu prędkości ścinania. Nie podali oni w jaki sposób lepkość plastyczna η_p zależy od tego gradientu ani jakiego rodzaju jest to zależność. Liniowa, wielomianowa czy wykładnicza?

Jeszcze inny model dla cieczy nienewtonowskich zaproponował Casson [19], który do opisu właściwości reologicznych farby drukarskiej podał równanie:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_{\infty} D} \quad (2.7)$$

W odniesieniu do smaru plastycznego Czarny i Moes [24, 25, 32] zaproponowali uogólnienie tego modelu w postaci zależności:

$$\tau^{1/n} = \tau_0^{1/n} + (\eta_{\infty} D)^{1/n} \quad (2.8)$$

gdzie: n – parametr reologiczny zależny od rodzaju smaru i temperatury, $n > 1$,
 η_{∞} - lepkość strukturalna minimalna dla $D \rightarrow \infty$.

Model ten uwzględnia zarówno nienewtonowskie właściwości smarów jak też i wartość naprężenia stycznego granicznego. Ponadto nie wprowadza on jakichś dodatkowych czynników, które w niejasny sposób zależą od np. gradientu prędkości ścinania D , tak jak w równaniu 2.5 czy 2.6. Wprowadza także lepkość strukturalną minimalną η_{∞} , co usuwa nieścisłość jaką zawiera równanie Herschel – Bulkley'a. Wydaje się, że ten model najwierniej opisuje reologiczne właściwości smaru.

2.3. Smarowanie maszyn i urządzeń smarami plastycznymi.

Obszary zastosowań smarów plastycznych powodują to, że wymaga się od nich z jednej strony jak najlepszych właściwości ślizgowych i antykorozyjnych, a z drugiej strony jak najniższych, stabilnych i niezależnych od warunków otoczenia oporów przepływu podczas dostarczania ich do punktów odbioru. Opory przepływu smarów plastycznych w przewodach są istotnym problemem szczególnie widocznym w temperaturze niższej. Problem ten nabiera znaczenia, gdy mamy do czynienia z w pełni zautomatyzowanymi układami centralnego smarowania.

Przy tradycyjnych sposobach smarowania, odbywa się ono ręcznie smarownicą. Ilości środka smarującego nie są dokładnie określone, a niemożność dokładnego dawkowania smaru, kłopotliwe i czasochłonne czynności oraz częste nieterminowe smarowanie są przyczynami zatarcia i awarii elementów ciernych. Warunki skutecznego smarowania są zapewnione tylko wtedy, kiedy środek smarujący jest podawany w sposób pewny, w

żądanych ilościach i w żądanych odstępach czasu. Wymagania te spełniają układy centralnego smarowania, dlatego coraz częściej są one stosowane w technice. Systemy centralnego smarowania mają wiele zalet, do których można przede wszystkim zaliczyć [50]:

- znacznie mniejsze ryzyko wypadku jaki może się wydarzyć podczas smarowania ręcznego,
- zwiększenie czasu bezawaryjnej pracy maszyn i urządzeń,
- zapewnienie prawidłowego smarowania każdego węzła ślizgowego przez dostarczenie do tego węzła właściwej dawki smaru,
- zmniejszenie przez to (w skutek zmniejszenia oporów tarcia) zużycia energii potrzebnej do działania maszyn i urządzeń,
- znaczne skrócenie czasu przeznaczonego na smarowanie i oszczędność smaru,
- oszczędność w kosztach robocizny,
- ograniczenie możliwości zanieczyszczenia smaru,
- zmniejszenie liczby napraw i przedłużenie czasu eksploatacji maszyn i urządzeń,
- zwiększenie wydajności produkcji i zmniejszenie jej kosztów.

Układ centralnego smarowania to układ w pełni zautomatyzowany, który składa się z następujących zespołów [50]:

- pompy centralnego smarowania, o napędzie elektrycznym lub ręcznym, zasilającej układ środkiem smarowym, najczęściej są to pompy wyporowe takie jak wielotłoczkowe lub zębate,
- rozdzielacza głównego (hydraulicznego lub elektromagnetycznego) przełączającego kierunek tłoczenia po zakończeniu każdego cyklu smarowniczego,
- rozdzielaczy dozujących montowanych na magistrali smarowniczej przy punktach odbioru smaru, rozdzielających i podających środek smarny do węzłów ślizgowych,
- systemu sterowniczego, który steruje działaniem układu smarowniczego lub sterownika elektrycznego pełniącego wspomnianą funkcję, wbudowanego na zbiorniku pompy,
- przekaźników ciśnienia lub manometrów elektrostatycznych, inicjujących przesterowanie rozdzielacza przy wartości ciśnienia zapewniającego podanie smaru do punktów odbioru,
- pompy do napełniania jako urządzenia pomocniczego,
- przewodów rurowych, stanowiących magistralę smarowniczą oraz łączników,
- dla układów dwuprzewodowych stosuje się rozdzielacze sterujące (hydrauliczne lub elektromagnetyczne) przełączające kierunek tłoczenia po zakończeniu każdego cyklu smarowniczego,

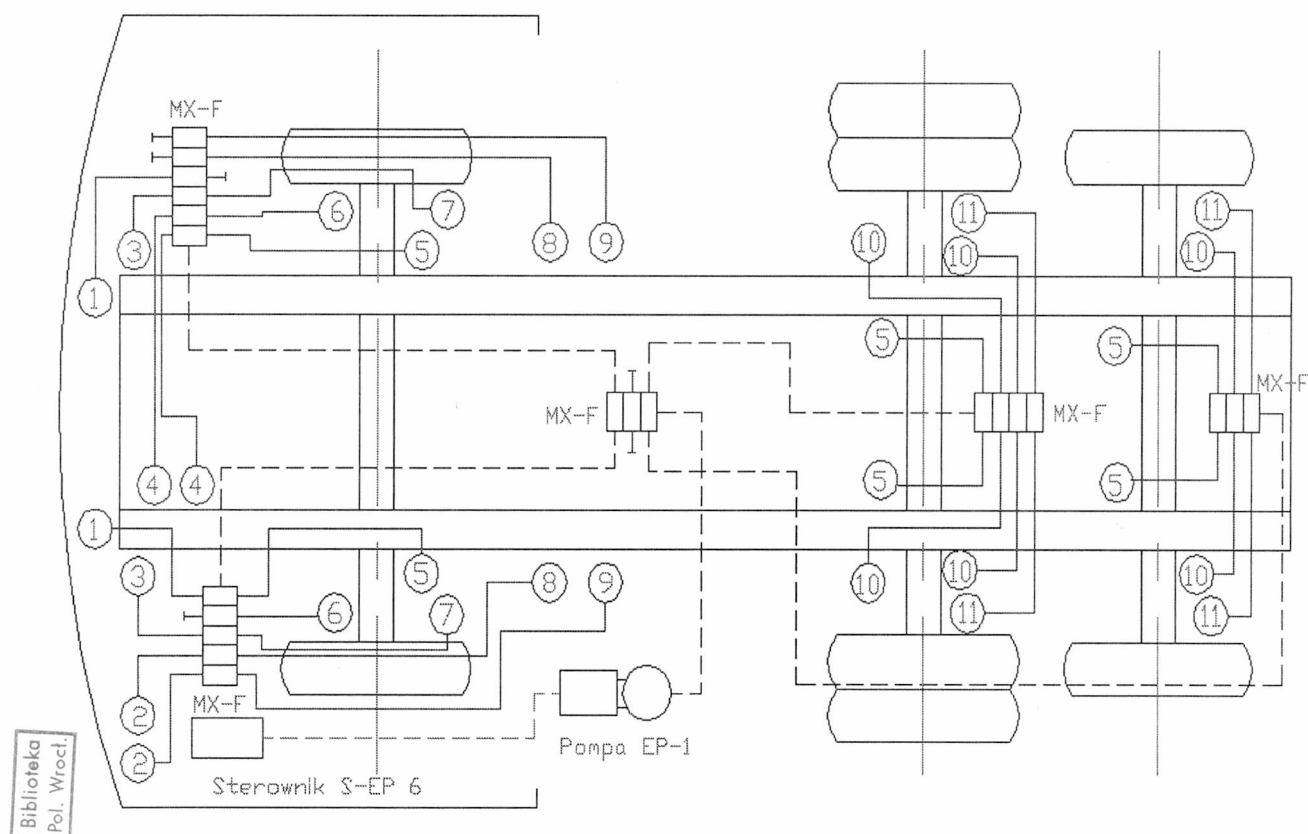
W konstrukcji poszczególnych elementów układów smarowniczych są pewne różnice w porównaniu z elementami układów hydraulicznych, a dotyczą one głównie konstrukcji pomp. Ciśnienie w układach centralnego smarowania smarami plastycznymi dochodzi nawet do 70 MPa, jednak najczęściej stosowane ciśnienia to zakres od 3 MPa do 40 MPa.

Najczęściej stosowanymi odmianami układów centralnego smarowania są:

- układy jednoprzewodowe;
- układy dwuprzewodowe;
- układy wieloprzewodowe;
- układy progresywne;

Układy centralnego smarowania coraz częściej stosowane są zarówno w transporcie jak i urządzeniach przemysłowych. W pojazdach i maszynach roboczych stosowane są przeważnie **progresywne układy centralnego smarowania**, gdzie poszczególne punkty odbioru zasilane są smarem kolejno (postępująco). Dzięki takiej wymuszonej kolejności działanie całego systemu smarującego jest w pełni pod kontrolą. W układach tego typu rozdzielacz główny (pierwszego rzędu) steruje przepływem smaru do rozdzielaczy drugiego i ewentualnie wyższych rzędów, skąd w dalszej kolejności smar jest podawany do poszczególnych punktów odbioru. Układ progresywny transportować może smary, począwszy od 2 - giej klasy konsystencji do klas niższych oraz oleje.

Na rysunku 2.2 przedstawiono przykładowo progresywny układ centralnego smarowania smarem plastycznym samochodu ciężarowego JELCZ [50]. W układzie tym pompa elektryczna EP - 1 pracująca przy napięciu 24 V tłoczy smar ze zbiornika poprzez inne elementy układu do węzłów smarowanych. Sterowanie odbywa się za pomocą elektronicznego urządzenia sterującego typu S-EP6 z pamięcią czasu pracy oraz sekcji rozdzielaczy MX-F typu progresywnego [50].



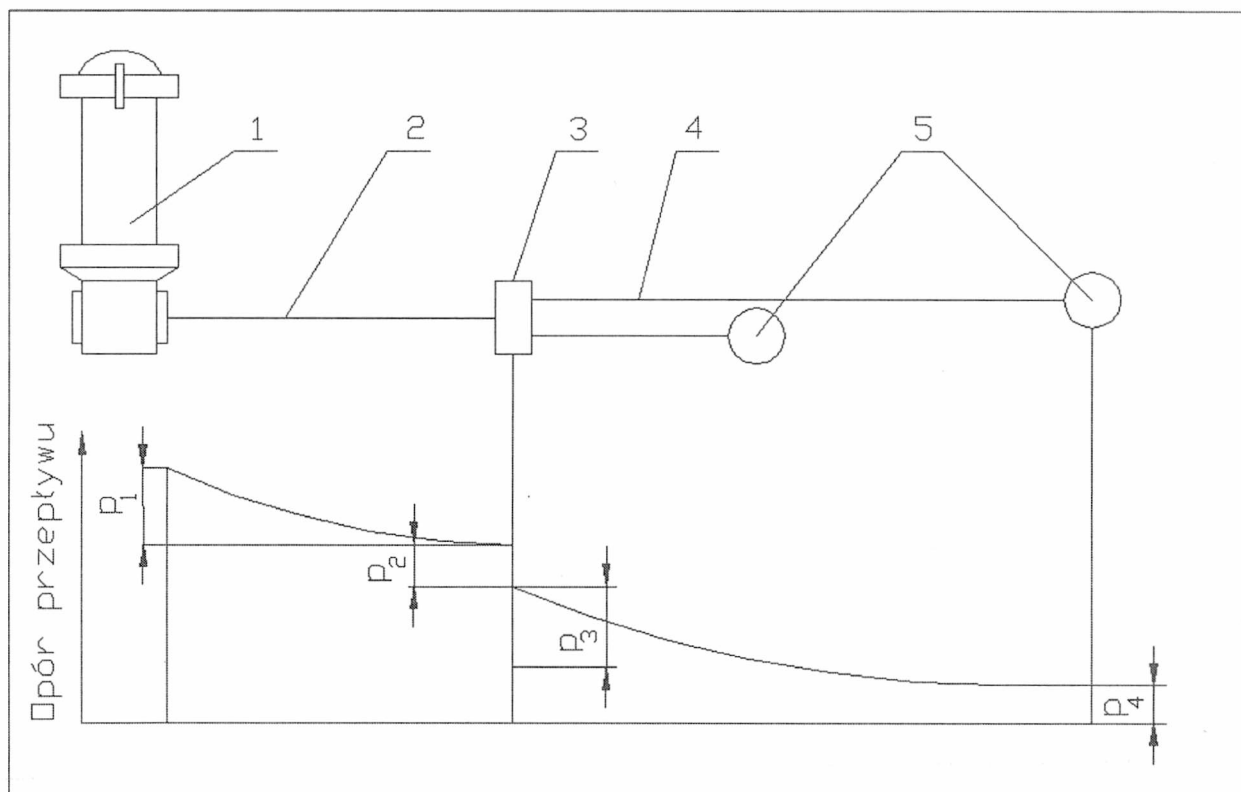
Rys. 2.2. Schemat układu centralnego smarowania samochodu ciężarowego JELCZ S 623D/1 podającego smar do: 1- tulei zawieszenia kabiny – dawka smaru 0.25 cm^3 , 2- wałka pedału sprzęgła – dawka smaru 0.25 cm^3 , 3- sworznia resoru – dawka smaru 0.75 cm^3 , 4- mechanizmu zmiany biegów – dawka smaru 0.25 cm^3 , 5- widełek amortyzatora – dawka smaru 0.25 cm^3 , 6- sworznia zwrotnicy – dawka smaru 0.75 cm^3 , 7- dźwigni rozpięra hamulca – dawka smaru 0.25 cm^3 , 8- sworznia resoru – dawka smaru 0.75 cm^3 , 9- wahacza resoru – dawka smaru 0.45 cm^3 , 10- wałka rozpięra hamulca (dźwignia) – dawka smaru 0.45 cm^3 , 11- wałka rozpięra hamulca (koło) – dawka smaru 0.25 cm^3 [50].

Czas pracy pompy w tym układzie wynosi 3 min i 20 s, natomiast czas przestoju 4 godziny podczas pracy pojazdu. Pojemność zbiornika smaru pompy EP-1 równa 2 kg pozwala na ok. 1 rok eksploatacji. Smarem plastycznym stosowanym w tym układzie jest

smar litowy ŁT4-S2 w drugiej klasie konsystencji. Układ ten umożliwia pracę w temperaturze od -30 do $+80$ °C [50].

Spośród dużej liczby stosowanych w przemyśle odmian układów centralnego smarowania najczęściej można spotkać **układy dwuprzewodowe**. Do ich zalet należy zaliczyć: możliwość doprowadzenia środka smarnego na duże odległości do dużej liczby punktów odbioru (nawet do 500), o różnym zapotrzebowaniu ilościowym na smar, prostą budowę i łatwe użytkowanie, możliwość automatyzowania ich działania. Zasada działania polega na cyklicznym tłoczeniu smaru przez pompę, na przemian do jednego z dwóch przewodów magistrali smarowniczej. Ta cykliczna zmiana ciśnienia steruje działaniem rozdzielaczy dozujących podających smar do punktów odbioru. W dotychczasowej praktyce układy te stosowane są w hutach, kopalniach odkrywkowych, cementowniach i innych obiektach o podobnym wyposażeniu i warunkach pracy.

Układy wieloprzewodowe stosowane są często na tych samych obiektach co dwuprzewodowe. Bywają ich uzupełnieniem, z tym że w odniesieniu do układów dwuprzewodowych mają one mniejszy zasięg pod względem liczby obsługiwanych punktów smarowych i obejmowanych obszarów. Zalecane są tam, gdzie potrzebne jest ciągłe podawanie smaru w niewielkich ilościach. Zaletą układów wieloprzewodowych, w porównaniu z innymi, jest ich prosta budowa (pompa, zbiornik smaru i układy doprowadzające) oraz łatwość realizowania napędu. W układach tych środek smarujący jest podawany do każdego punktu odbioru oddzielnym przewodem bezpośrednio z pompy, pod ciśnieniem zależnym od oporów przepływu na drodze tłoczenia. Pompy są najczęściej napędzane przez smarowaną maszynę, dzięki czemu zbędne są urządzenia sterujące i kontrolne.



Rys. 2.3. Rozkład ciśnień niezbędnych do pokonania oporu przepływu smaru plastycznego w układzie centralnego smarowania: 1 – pompa smarownicza, 2 – przewód główny układu, 3 – rozdzielacz dozujący, 4 – przewód doprowadzający, 5 – punkty smarne [25].

Opory przepływu smarów plastycznych, a szczególnie ich niestabilność w zależności od warunków eksploatacyjnych mają ujemny wpływ na pracę układu centralnego smarowania, a co za tym idzie także na niezawodność pracy całego smarowanego urządzenia. Od układów centralnego smarowania wymagana jest pewność działania. W temperaturze niższej lepkość smarów plastycznych wzrasta i powoduje to sytuację, w której wzrastające opory przepływu smaru mogą uniemożliwić jego tłoczenie i dostarczenie do punktów odbioru. Rysunek 2.3 przedstawia schemat rozkładu ciśnień potrzebnych do pokonania oporów przepływu smaru [25]. Spadki ciśnienia w poszczególnych elementach układu mają charakter miejscowy natomiast w przewodach spadek ciśnienia jest ciągły. W wypadku szczególnie długich przewodów opory przepływu dla całego układu są w nich dominujące. W przedstawionym na rysunku 2.2 układzie przewody mają ok. 3 do 4 metrów długości ale np. w dużych maszynach górniczych mamy do czynienia z bardzo długimi przewodami. Np. w ładowarko-zwałowarce pracującej w odkrywkowych kopalniach węgla brunatnego zastosowano 12 niezależnych układów centralnego smarowania obsługujących ok. 500 punktów smarnych. W takim wypadku opory przepływu smarów w przewodach odgrywają główną rolę w odniesieniu do wszystkich oporów przepływu smaru w całym układzie. Najprostszymi sposobami przezwyciężania oporów przepływu jest zwiększenie ciśnienia tłoczenia pompy albo dodanie związków chemicznych, które spowodują polepszenie warunków przepływu. Zdaniem autora niniejszej pracy nie są to najlepsze rozwiązania. Związki chemiczne dodane w celu obniżenia oporów przepływu zmieniają właściwości smaru, a zwiększenie mocy pompy i ciśnienia tłoczenia powoduje wzrost kosztów całego układu. Należy też zwrócić uwagę na fakt, że wraz ze wzrostem ciśnienia następuje wzrost lepkości oleju bazowego, tym intensywniejszy im niższa jest lepkość tego oleju przy ciśnieniu atmosferycznym [76]. Wzrost ciśnienia powoduje także intensywniejsze rozpuszczanie się powietrza i innych gazów w oleju bazowym. Gazy te następnie uwalniają się z oleju bazowego w elementach układów, gdzie panuje niższe ciśnienie od ciśnienia rozpuszczania, a to powoduje zapowietrzenia układów smarowych. Wynika z tego, że istnieje konieczność zastosowania innych rozwiązań, które powodują obniżenie wartości oporów przepływu smarów plastycznych w przewodach. Należy, zatem dokładnie te opory określić, a następnie ustalić sposoby, które pozwolą je obniżyć. Cel ten można osiągnąć poprzez:

- dobór odpowiednich gradientów prędkości płynięcia smarów w czasie ich przetłaczania w przewodach smarowych;
- dobór odpowiednich materiałów na przewody w ujęciu analizy zjawisk w warstwie przyściennej, która jest wytwarzana w smarach na powierzchniach tych przewodów.

Istotnym czynnikiem zmniejszającym opory przepływu jest powstawanie, w obszarze styku smaru ze ścianką przewodu smarowniczego, warstwy przyściennej o odmiennych właściwościach reologicznych aniżeli masa smaru bardziej oddalona od powierzchni tej ścianki. Istnienie tej warstwy zostało stwierdzone eksperymentalnie [13, 25, 85, 86], jednak nie podano do tej pory zadowalającego wyjaśnienia w jaki sposób warstwa ta powstaje i co ma wpływ na postać tej warstwy. Konieczne jest zatem przeprowadzenie badań zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych w tym obszarze.

3. Stan wiedzy na temat zjawisk zachodzących w warstwie przyściennej smaru plastycznego.

Pierwsze publikacje dotyczące efektów przyściennych w smarach plastycznych pojawiły się już w roku 1960. Bramhal i Hutton [13] badając smar w reometrze nurnikowym, stwierdzili spadek wartości naprężeń stycznych w tym smarze przemieszczającym się w pobliżu ścianki metalowej. Zaobserwowany doświadczalnie efekt wyjaśnili oni jako wynik odpychania od metalowej ścianki cząstek mydła. Pogląd ten uznawany był w reologii smarów przez długi czas i nikt nie zajmował się próbą wyjaśnienia tego zjawiska.

Badania przepływu smarów plastycznych w przewodach prowadzili także Swartz i Hardy [77], którzy w roku 1990 stwierdzili spadek oporu przepływu smarów plastycznych w przewodach stalowych. Według nich, za taki stan rzeczy odpowiedzialne jest wydzielanie się warstwy oleju na ściance przewodu w wyniku odpychania cząstek zagęszczacza od stalowej powierzchni. Swartz i Hardy podają takie wyjaśnienie bez podania przyczyny, dlaczego ten olej ma się na ściance wydzielać.

Próba wyjaśnienia zjawiska powstawania warstwy przyściennej jako efekt oddziaływania smaru z powierzchnią ścianki, pojawiła się w roku 1989. Czarny [27] zwraca uwagę na fakt, że wartość naprężenia stycznego granicznego smaru w warstwie przyściennej jest zależna również od rodzaju materiału ścianki przewodu. Zwrócił on uwagę na różnicę w wartości naprężeń stycznych smaru litowego LT4-S2 w pobliżu ścianki z pleksiglasu i mosiądzu. Naprężenie styczne τ miało wyższą wartość w pobliżu ścianki z pleksiglasu. Naprężenie to mierzono na reogoniometrze Weissenberga przy użyciu płytki i stożka. Stożek i płytka były wykonane z badanych materiałów. Należy zwrócić także uwagę na fakt, że powierzchnia mosiężna była wykonana z chropowatością $R_a = 0,6 \mu\text{m}$ natomiast powierzchnia z pleksiglasu posiadała chropowatość $R_a = 0,05 \mu\text{m}$. Mimo, że chropowatość powierzchni z pleksiglasu była ok. 10-krotnie niższa to wartość naprężenia stycznego smaru LT4-S2 była w jej pobliżu wyraźnie wyższa. Zjawisko to było szczególnie widoczne przy niewielkich gradientach prędkości ścinania.

W dalszej części publikacji [27] Czarny stawia w pełni zasadną hipotezę o przyciąganiu cząstek mydła do powierzchni. cyt.” Również powstawanie warstwy powierzchniowej d i warstwy przyściennej s można wyjaśnić aktywnością cząstek zagęszczacza. Aktywne cząstki mydła, które znajdują się w pobliżu metalowej (lub z innego materiału) ścianki, są przez tę ściankę przyciągane tworząc na jej powierzchni warstwę. Liczba tych zaadsorbowanych cząstek, a więc grubość warstwy d zależy od rodzaju smaru, a także materiału, z jakim ten smar jest w kontakcie. Powstaje w ten sposób uboga w zagęszczacz warstwa przyścienna. Jej grubość zależna od rodzaju smaru i rodzaju współpracującego materiału, jest tym większa im mniejszy jest udział procentowy zagęszczacza” [27].

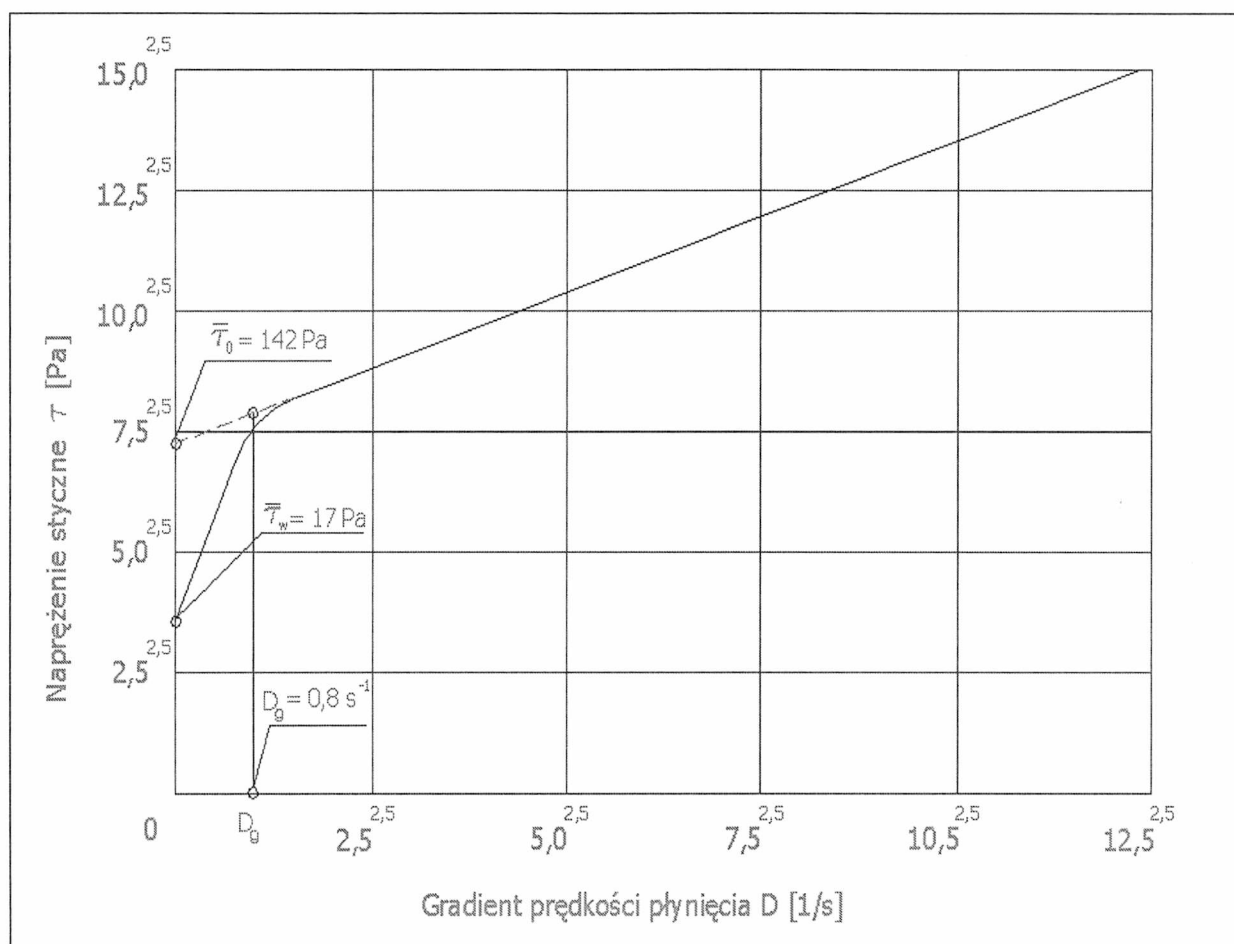
W pracy tej nie ma jednak wyjaśnienia mechanizmu tego procesu. Nie wyjaśniono, czemu cząstki mydła miałyby zostać do powierzchni przyciągnięte. Do jakiego rodzaju powierzchni? Do każdej, czy tylko niektórych? Czy efekt ten wystąpi w każdym smarze czy tylko w niektórych? W pełni słuszna teza o warstwie przyściennej nie została w tej pracy poparta głębszą analizą i nie ma też mowy o oddziaływaniu dipolowym.

W dalszej części artykułu [27] znajduje się stwierdzenie, że cyt. „, Kształtowaniu się warstwy przyściennej pomaga również fakt, że rozmiary cząstek mydła są zróżnicowane. Dlatego też, gdy znajdują się one w pobliżu ścianki, większe cząstki (te, które nie zostaną zaadsorbowane) zostaną dalej odepchnięte aniżeli mniejsze. W pobliżu ścianki utworzy się warstwa, w której stężenie cząstek jest bardzo duże na ściance. W dalszej części tej warstwy znajduje się smar bardzo rozrzedzony i olej z liczbą coraz większych cząsteczek zagęszczacza

wzrastającą w kierunku masy smaru”. Autor niniejszej pracy nie w pełni zgadza się z tym twierdzeniem, gdyż odpychanie nie będzie miało w tym procesie większego znaczenia. Za zjawisko to odpowiedzialne jest oddziaływanie dipolowe, a w procesie tym przeważa przyciąganie, ponieważ uprzywilejowane są orientacje z minimum potencjału [75]. W swoich późniejszych pracach Czarny odrzucił odpychanie jako proces odpowiedzialny za tworzenie warstwy przyściennej [25, 26], ale nadal nie uwzględnia roli oddziaływania dipolowego. Prace są cenne z punktu widzenia poznawczego, nie ma w nich jednak szerszych uogólnień dotyczących rodzaju materiałów i smarów, przy których zjawisko to wystąpi jakkolwiek podano opis warstwy przyściennej, który jest zgodny z późniejszymi obserwacjami. Bardzo interesująca pod tym względem jest inna praca [26], w której badano w reometrze rotacyjnym zmiany wartości naprężeń stycznych smaru litowego ŁT4-S2 i wapniowego M-2, stykających się ze ściankami z tworzyw sztucznych (poliamid i PTFE) i metalowymi (duraluminium, żeliwo szare, ZnAl i brąz). Czarny dobrał PTFE (teflon) jako jeden z badanych materiałów, a niektóre smary w pobliżu PTFE zachowują się inaczej (o czym dalej) aniżeli w pobliżu innych tworzyw sztucznych [26]. Generalnie jednak podczas badań zaobserwował on, że naprężenie styczne smarów plastycznych jest niższe w pobliżu ścianek, metalowych aniżeli w pobliżu ścianek z tworzyw sztucznych. Smar litowy ŁT4-S3 w obecności PTFE wykazywał wartość naprężeń stycznych na tym samym poziomie, co metale [26].

Mimo, że Czarny nie zwrócił uwagi na rolę oddziaływania dipolowego w tym procesie to prace te wykazały, że materiał przewodu odgrywa istotną rolę w powstawaniu warstwy przyściennej w smarach plastycznych. Warstwa ta jest istotną cechą zmniejszającą wartość naprężeń stycznych i opory przepływu w obszarze styku smaru ze ścianką przewodu smarowniczego lub powierzchnią roboczą łożyska. Warstwa ta wykazuje odmienne właściwości reologiczne aniżeli pozostała masa smaru, a jej istnienie zostało wielokrotnie potwierdzone doświadczalnie [8, 13, 26, 27, 77, 85, 86]. Przyjmując dla opisu reologicznych właściwości smaru uogólniony model Cassona [25, 32] i przedstawiając graficznie zależność naprężenia stycznego od gradientu prędkości płynięcia we współrzędnych $\tau^{1/n} = f(D^{1/n})$ otrzymuje się przy odpowiedniej wartości parametru n , liniowy przebieg tej wartości na wykresie. Pozwala to na łatwe odczytanie wartości naprężenia stycznego granicznego w masie smaru τ_0 i naprężenia granicznego przy ścianie τ_w , a także na określenie grubości warstwy przyściennej. Sporządzone w ten sposób wykresy, z których jeden widoczny jest na rysunku 3.1, ujawniają charakterystyczne przegięcie w zakresie małych wartości gradientu prędkości ścinania. Przegięcie to wskazuje, że w smarze przepływającym istnieją dwie strefy o różnych właściwościach oddzielone linią idącą pionowo w górę wykresu od punktu D_g [24, 25].

Jedna z tych stref, położona na prawo od linii D_g dotyczy podstawowej masy smaru, a druga, położona na lewo – warstwy przyściennej. W warstwie tej naprężenie styczne graniczne przyjmuje wartości niższe aniżeli odpowiednie naprężenie zarejestrowane dalej od ścianki. Tuż przy samej powierzchni naprężenie graniczne jest najmniejsze i wzrasta w miarę oddalania się od tej powierzchni. Vinogradov i współpracownicy przyjęli, że wartość tego naprężenia w miarę oddalania się od powierzchni aż do ustalenia się go w warstwach głębiej położonych ma przebieg liniowy [84, 85].



Rys. 3.1. Zależność naprężenia stycznego od gradientu prędkości płynięcia dla smaru wapniowego M – 2. Temperatura pomiaru 298 °K [24, 25].

Czarny i Moes przyjęli na podstawie proponowanego przez nich rozkładu naprężeń stycznych [32], rozkład wartości lepkości strukturalnej w warstwie przyściennej, którego postać opisano zależnością:

$$\eta = \eta_0 \left[1 - e^{-\left(\frac{z+d}{s}\right)} \right] \quad (3.1)$$

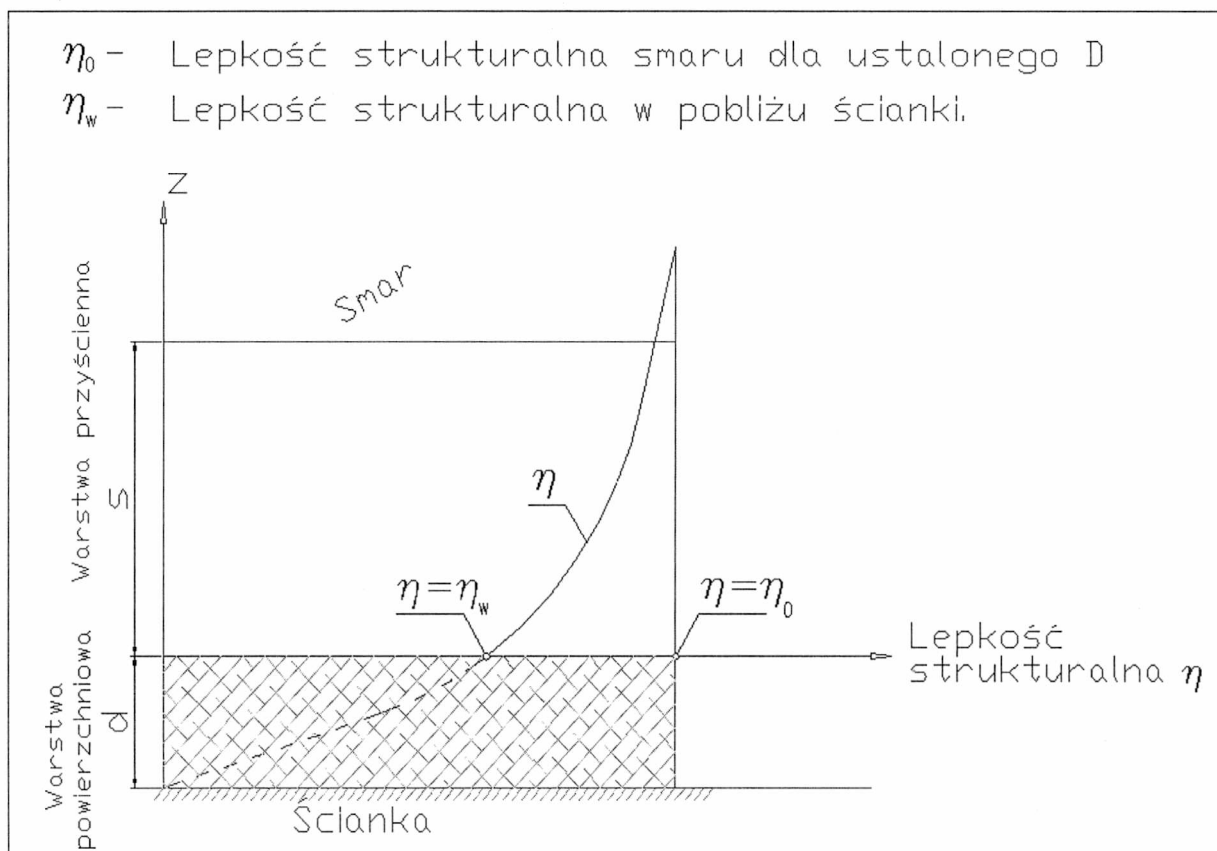
gdzie:

- η_0 – lepkość strukturalna w masie smaru.
- z – współrzędna normalna do ścianki,
- s – grubość warstwy przyściennej,
- d – grubość warstwy powierzchniowej (wynikająca z przyjętego rozkładu lepkości i naprężeń stycznych).

Parametry s i d zależne są od rodzaju smaru oraz materiałów z nim współpracujących i temperatury. Rozkład lepkości opisany zależnością 3.1 przedstawiono na rysunku 3.2, z którego wynika, że przepływ smaru zaczyna się wówczas kiedy wartość lepkości strukturalnej η przy ściance przekroczy wartość istniejącej tam w smarze wartości lepkości strukturalnej granicznej η_w .

W strefie powierzchniowej przebieg lepkości przedstawiono w postaci linii przerywanej i z zastrzeżeniem, że nie należy odczytywać tego jako dalszy spadek wartości

lepkości, lecz tylko jako obraz tego zjawiska gdyby wystąpił całkowity poślizg warstwy smaru na ścianie. Miałoby to miejsce wówczas gdyby nie było żadnego oddziaływanie pomiędzy cząstkami zagęszczacza w smarze, a ścianką przewodu lub węzła ślizgowego. Oddziaływanie takie jednak zawsze występuje, dlatego opisane to zostało parametrem grubości warstwy powierzchniowej d oraz zaznaczono, że odcinek oznaczony na rysunku 3.2 linią przerywana należy rozumieć jako przebieg hipotetyczny wartości lepkości strukturalnej.



Rys. 3.2. Rozkład lepkości strukturalnej η w warstwie przyścienniej smaru w funkcji odległości od ścianki wg Czarnego i Moes'a [25, 32].

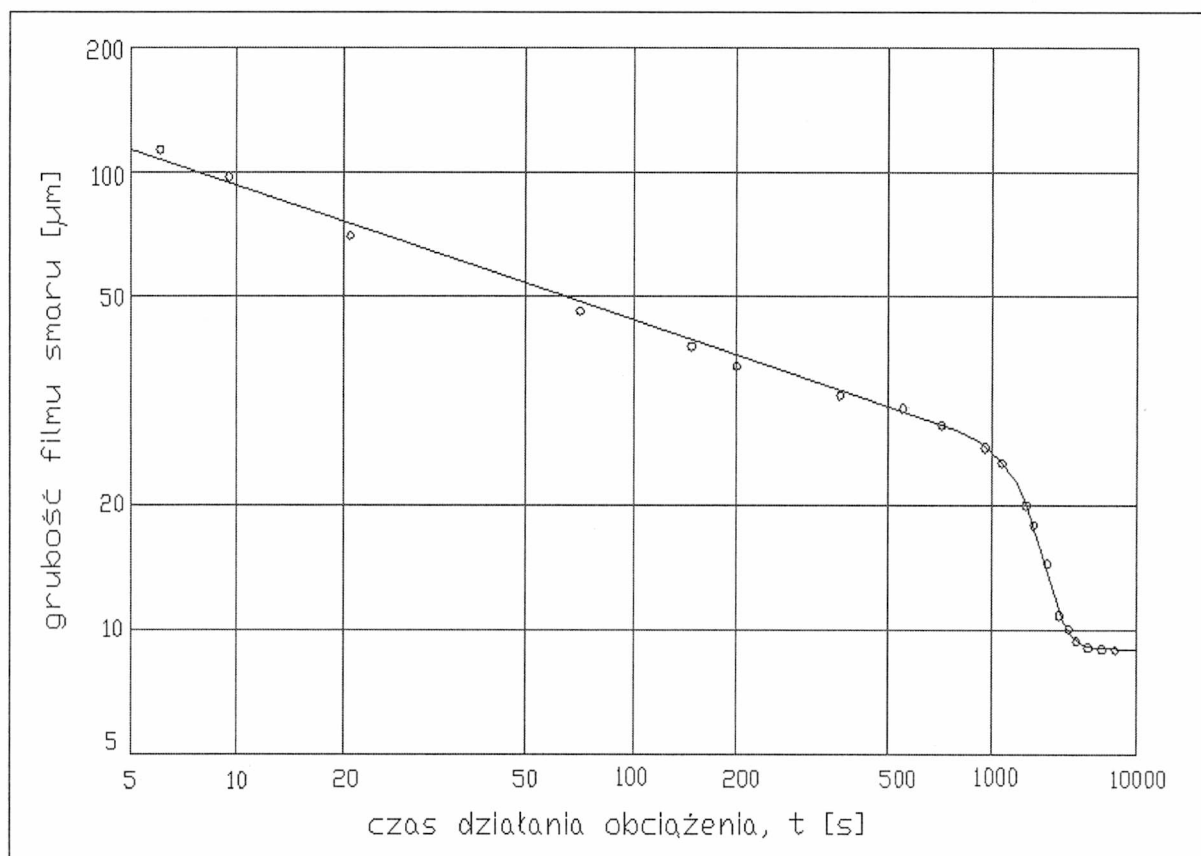
Czarny i Moes [32], którzy ściskali przy stałym obciążeniu smar plastyczny z zagęszczaczem litowym Alvania EP-2 pomiędzy dwiema stalowymi płytkami o średnicy 50 mm, zaobserwowali efekty przyścienne. Wynik ich pracy przedstawiono na rysunku 3.3. Widać na nim, że przy grubości filmu smaru ok. 30 μm , opadanie górnej płytki staje się szybsze aniżeli przy większych grubościach tego filmu.

Zdaniem autora niniejszej pracy zjawisko to jest wynikiem rozrzedzenia smaru i powstania w ten sposób strefy zubożonej o niższej lepkości. Właśnie przez to prędkość opadania była wyższa, co spowodowało załamanie się krzywej przedstawionej na rysunku 3.3.

Dodatkowo należy zwrócić uwagę na fakt, o czym autorzy pracy cytowanej nie wspominają, że mamy tu do czynienia ze smarem litowym (czyli z zagęszczaczem polarnym), ściskany pomiędzy płytkami stalowymi. Istnieją, zatem warunki do powstania warstwy przyścienniej w analizowanym obszarze. W miarę dalszego zbliżania się płytek nie widać już zmiany grubości filmu smaru, a opadająca płytka stalowa zatrzymała się na zaadsorbowanych przez stalowe powierzchnie polarnych cząstkach zagęszczacza.

Należy też dodać, że załamanie widoczne na rysunku 3.3 jest wynikiem nałożenia się dwóch warstw przyściennych wytworzonych przy obydwu płytkach, co podkreślają autorzy

publikacji [32]. Wysokość początkowa szczeliny jak wynika z rysunku 3.3 wynosiła w doświadczeniu ok. 0.1 mm. Zatem warstwa przyścienna przy górnej płytce nie zdąży wypłynąć na zewnątrz przy tak małej prędkości opadania płytki górnej posiadającej 50 mm średnicy. Wynika z tego, że zachodzi tutaj interferencja dwóch warstw przyściennych [32]. Można zatem stwierdzić, że warstwa przyścienna ma dla tego konkretnego przykładu grubość ok. 15 μm .



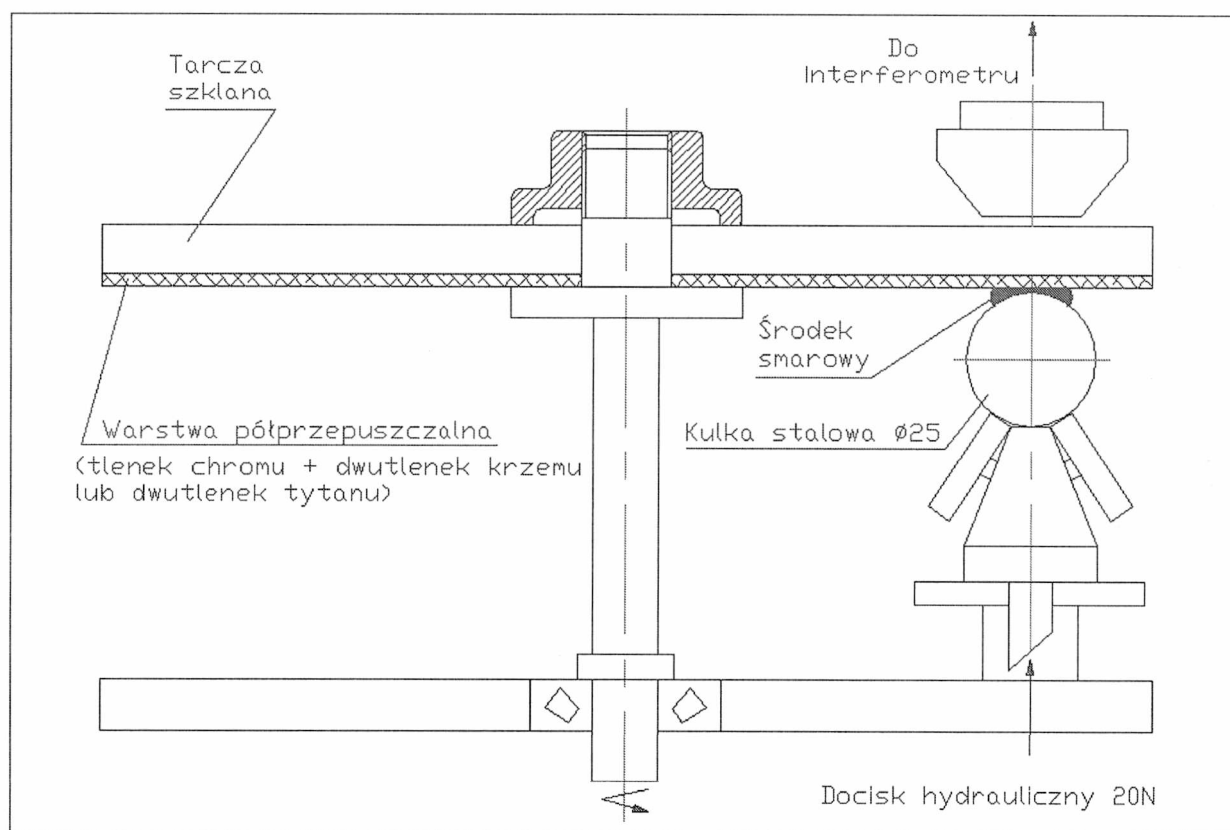
Rys. 3.3. Zmiana grubości filmu w smarze Alvania EP-2 znajdującym się pomiędzy dwiema stalowymi płytkami w czasie działania obciążenia o stałej wartości [25, 32].

Interesujące badania przeprowadził Meeten [58], który wyciskał zawiesinę bentonitu w wodzie, z przestrzeni zawartej pomiędzy dwiema szklanymi płytkami. Dla grubości szczeliny $h \approx 0,03$ mm następował znacznie większy przyrost siły oporu [58]. Można to wyjaśnić faktem, że pomiędzy płytkami przy małych grubościach szczeliny zaczynają już być ściskane ziarna bentonitu a nie zawiesina.

Zdaniem autora niniejszej pracy warstwa przyścienna powstająca w wyniku oddziaływania polarnego pomiędzy cząstką w smarze a metalową ścianką będzie powodowała zmniejszenie oporów przepływu na kilka sposobów:

- zaadsorbowane na powierzchni cząstki pokrywają wszelkie mikro-nierówności,
- polarne cząstki wytworzą strefę powierzchniową, po której będzie mógł „ślizgać się” smar w czasie przepływu rdzeniowego,
- cząstki polarne (zagęszczacz i dodatki) zostaną przyciągnięte do ścianki z masy smaru, dlatego w pewnej odległości od ścianki powstanie strefa zubożona o niższej lepkości aniżeli lepkość pozostałej masy smaru, a to spowoduje dodatkowe ułatwienie podczas przepływu smaru.

Jeżeli cząstki mydeł polarnych oddziałują z powierzchniami metalowymi, to powinno się to działanie ujawnić podczas powstawania filmu smarnego na tych powierzchniach. Jeżeli mydło przylega w wyniku adsorpcji do powierzchni polarnej to film smarny wytworzony przez smar powinien być grubszy aniżeli film wytwarzany przez sam olej. Ponadto grubość filmu w smarze powinna wzrastać w miarę wzrostu stężenia zagęszczacza. Na fakt oddziaływania pomiędzy łańcuchami zagęszczacza a szklaną płytką, pokrytą polarną warstwą tlenku tytanu TiO_2 wskazują wyniki badań, które przeprowadzili Cann, Spikes i Williamson [14, 83]. Zaobserwowali oni wzrost grubości filmu smarnego podczas elastohydrodynamicznych warunków współpracy kulki stalowej z bieżnią pokrytą polarną warstwą tlenku tytanu TiO_2 . Pomiaru dokonali oni metodą Alströma [2] pozwalającą na wyznaczenie grubości filmu smarnego. Metoda ta stosowana jest powszechnie, a jej zalety spowodowały wprowadzenie wielu typów urządzeń badawczych metodę tę wykorzystujących. Schemat pomiaru zmodyfikowaną metodą Alströma przedstawiono na rysunku 3.4, a na rysunku 3.5 widać schemat przejścia promieni świetlnych w obszarze powstawania filmu smarnego.



Rys. 3.4. Schemat pomiaru grubości filmu smarnego metodą Alströma [16].

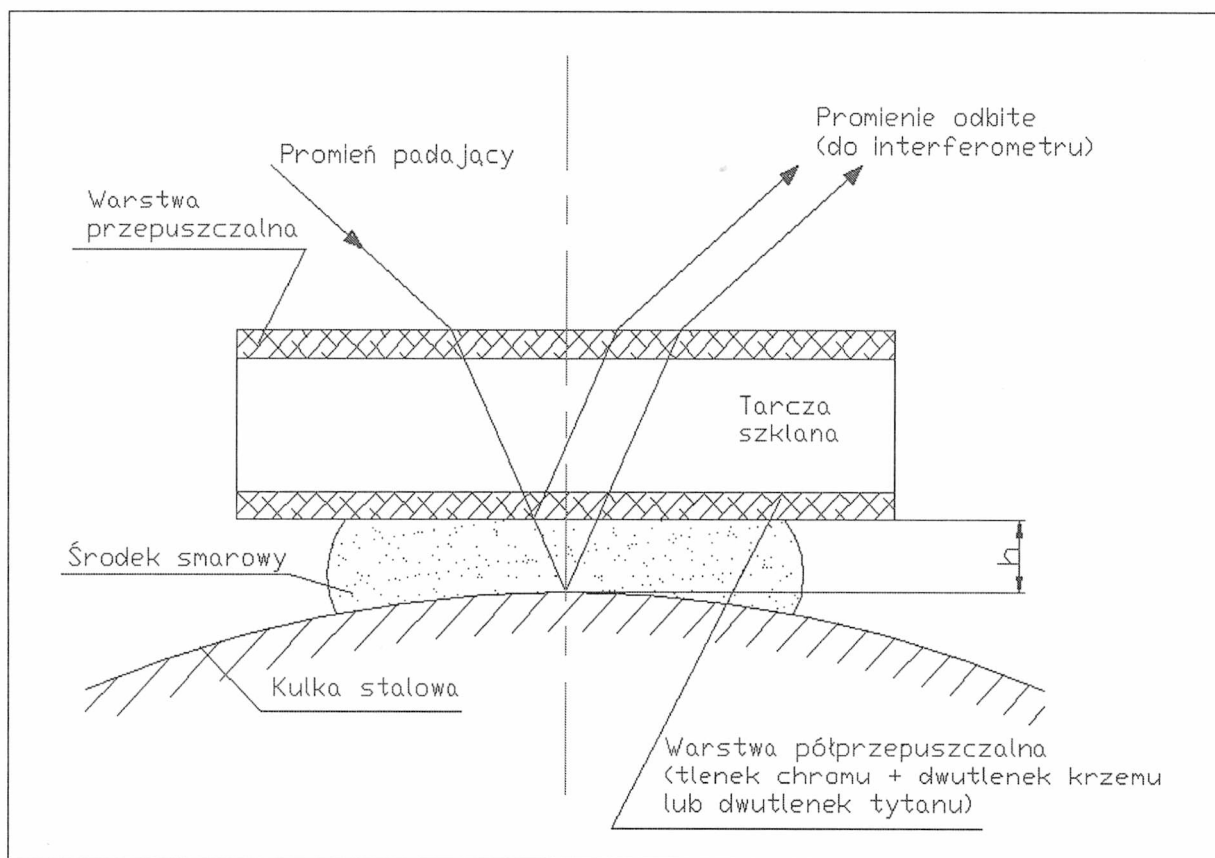
Jest to metoda interferencyjna, gdzie promienie świetlne (o znanej długości fali, najczęściej $\lambda=0,546 \mu\text{m}$) odbijają się od warstwy tlenku tytanu na bieżni i od powierzchni stalowej kulki o średnicy 25mm, a następnie interferują. Grubość filmu smarnego jest obliczana na podstawie ilości prążków interferencyjnych. Kulka jest dociskana do bieżni ze stałą siłą 20N. Metoda ta nadaje się do określania grubości filmu smarnego tylko dla środków smarowych przepuszczających światło. Grubość filmu smarnego h w tej metodzie określa się z następującej zależności [45]:

$$h = (\lambda/4n\pi) * [\arccos(I) - \phi] \quad (3.2)$$

gdzie:

- ϕ - przesunięcie fazowe w wyniku przejścia przez warstwę półprzepuszczalną,
- λ - długość fali światła,
- n - liczba prążków interferencyjnych,
- I – relatywna intensywność interferencyjna.

Cann i współautorzy [14, 83] stwierdzili, że grubość filmu smarnego rosła wyraźnie w miarę wzrostu stężenia zagęszczacza w smarze zarówno litowym jak i wapniowym. Interesującym jest fakt, że grubość filmu smarnego wzrastała bardziej dla smaru z zagęszczaczem litowym. Grubość tego filmu wzrastała także w miarę wzrostu prędkości przepływu pomiędzy bieżnią a kulką oraz, że rodzaj zagęszczacza ma wpływ na grubość filmu smarnego [83].



Rys. 3.5. Schemat przejścia promieni świetlnych w obszarze powstawania filmu smarnego podczas pomiaru jego grubości metodą Alströma [46].

Przy prędkości 0,1 m/s grubość filmu smarnego dla smaru wapniowego o lepkości 0,169 Pa*s wynosiła ok. 150 nm natomiast dla smaru z zagęszczaczem litowym, o lepkości 0,170 Pa*s wynosiła ona ok. 200 nm [83]. W miarę wzrostu lepkości wzrastała także i grubość tego filmu, przy czym w tym wypadku smary posiadały lepkość zbliżoną. Wyraźnie, zatem przejawia się tutaj wpływ zagęszczacza, którego rodzaj odgrywa ważną rolę w powstawaniu filmu smarnego.

Dla smaru z zagęszczaczem składającym się z mieszaniny mydła litowego z wapniowym, wzrost grubości filmu smarnego był większy aniżeli w wypadku smaru zagęszczonego jednym rodzajem mydła [83]. Stwierdzono, że smar o klasie konsystencji 2, w którym zagęszczacz stanowiła mieszanina mydła litowo-wapniowego o stężeniu 9% tworzył, przy prędkości 0,044 m/s film smarny grubości 232 nm. Natomiast smar o klasie konsystencji

3, którego zagęszczaczem było mydło litowe o stężeniu 12.6%, przy tej samej prędkości tworzył film smarny o grubości 215 nm. W wypadku smaru wapniowego o klasie konsystencji 3 i o stężeniu zagęszczacza 19.5% powstający film smarny miał grubość 247 nm [83]. W takim wypadku nie można wyjaśniać zjawiska wzrostu grubości filmu smarnego tylko przez wzrost lepkości smarów plastycznych. Obecność cząstek zagęszczacza oraz jego rodzaj odgrywa tutaj rolę bardzo istotną.

Wpływ zagęszczacza w tym procesie widać także po porównaniu wyników, jakie zaobserwowali Guangteng, Spikes i Wiliamson [39, 84]. W publikacji [84] Wiliamson stwierdził, że olej polialfaolefinowy o wysokiej lepkości 0,314 Pa*s tworzył, przy prędkości 0,05 m/s, film smarny o grubości ok. 100 nm. Guangteng i Spikes [39] zaobserwowali dla tych samych warunków grubość filmu smarnego podobnych rozmiarów w smarze litowym o lepkości 0,165 Pa*s (stężenie zagęszczacza 3,5%) i dla smaru wapniowego przy lepkości 0,158 Pa*s (stężenie zagęszczacza 6,5%). Widać z tego, że skład chemiczny (czyli obecność zagęszczacza polarnego), a nie tylko sama lepkość odgrywa istotną rolę w powstawaniu filmu smarnego.

Porównywano też wpływ rodzaju zagęszczacza na intensywność powstawania filmu smarnego. Zbadano dwa rodzaje smarów, gdzie rolę zagęszczaczy pełniły 12-hydroksystearynian litu i dwumocznik. Smary zagęszczone dwumocznikiem wykazywały podobną skłonność do tworzenia filmu smarnego (pomiar metodą Aströma), jak smar zagęszczony mydłem litowym [44]. Dwumocznik nie jest tak polarny jak 12-hydroksystearynian litu, ale ma mniejszą cząsteczkę [56]. Ułatwia to ruchy cząsteczek dwumocznika. Dla smaru litowego w miarę wzrostu temperatury grubość filmu smarnego wzrasta silniej, co przejawia się wyraźnie dla temperatury ok. 60°C, gdy cząstki 12-hydroksystearynianu litu wykazują wzmoczoną aktywność [44]. Intensywność oddziaływania dipolowego słabnie ze wzrostem temperatury [75], ale zwiększa się ruchliwość cząstek zagęszczacza. Jest to kolejna obserwacja, która potwierdza istotny udział zagęszczacza w tworzeniu filmu smarnego ponieważ w czystym oleju bazowym grubość tego filmu spada w miarę wzrostu temperatury.

Cooper i Moore [22] stwierdzili dla oleju polialfaolefinowego i dwóch olejów tzw. hydrokrakowanych firm BP i Shell, spadek grubości filmu smarnego w miarę wzrostu temperatury. Widać z tego, że w miarę wzrostu temperatury obecność zagęszczacza jest w stanie powstrzymać spadek grubości filmu smarnego. Hurley i Cann [44] stwierdziły, że z pośród badanych smarów procentowy przyrost grubości filmu smarnego jest najwyższy dla kompleksowego smaru litowego. Przy większych prędkościach w wypadku obu rodzajów smaru zauważyły one, newtonowskie zachowanie się tych smarów podczas ich przepływu w szczelinie pomiędzy bieżnią a kulką. Interesującym jest też fakt, iż smar zagęszczony tetramocznikiem tworzy grubszy film smarny aniżeli smar zagęszczony dwumocznikiem. Grubość filmu w smarze dwumocznikowym jest też zależna od rodzaju oleju bazowego i temperatury [45]. Najgrubszy film powstawał w smarze z olejem mineralnym w temperaturze 25°C, a najcieńszy w obecności oleju poliestrowego. Natomiast dla temperatury wyższej od ok. 100°C – 150°C najgrubszy film smarny uzyskiwano dla bazowego oleju polialfaolefinowego, najcieńszy zaś dla oleju alkilowo-difenylo eterowego [44]. Widać zatem wyraźny wpływ składu chemicznego smaru na tworzenie się filmu smarnego i na jego grubość.

Gdy jako zagęszczacz zastosowano polimery niepolarne takie jak poliizopren i kopolimer dwukarboksylowy (tzw. comb polimer CMB), grubość filmu smarnego, powstającego w obecności tego typu zagęszczaczy, dla małych prędkości przepływu, była mniejsza w porównaniu z zagęszczaczami polarnymi [74]. Mieszanina 5% poliizoprenu w oleju mineralnym dla prędkości przepływu 0,01 m/s tworzyła film smarny o grubości mniejszej aniżeli 50nm, a dla 10% CMB w oleju polialfaolefinowym ok. 10nm. Dla 5% - wej mieszaniny poliizoprenu w oleju polialfaolefinowym grubość filmu smarnego wynosiła ok.

40 – 45nm [74]. W wypadku zagęszczaczy polarnych (dla małych prędkości przepływu) grubość filmu smarnego jest znacznie większa i w temperaturze 25°C dla smarów zagęszczonych 7% 12 – hydoksytearynianem litu lub dwumocznikiem grubość ta wynosi ok. 100nm [44]. Podobnie wygląda porównanie grubości filmu smarnego przedstawione w artykule [15]. Dodatek 5% polimeru spowodował, że dla prędkości w zakresie 0,001 do 0,01 m/s grubość filmu smarnego wynosiła od 20 do ok. 40 nm. Dla smaru z polarnym zagęszczaczem dwumocznikowym grubość ta przy tej samej prędkości wynosiła nawet ok. 110 nm podobnie jak dla smaru z zagęszczaczem litowym [15, 44]. Dla większych prędkości przepływu grubość filmu smarnego, w wypadku zagęszczaczy polimerowych, również wzrastała [15, 44].

Zdaniem autora niniejszej pracy **ten sam mechanizm dipolowy**, który powoduje powstawanie filmu smarnego na powierzchniach polarnych, będzie miał też **wpływ na tworzenie się warstwy przyściennej** w smarach plastycznych podczas ich przepływu w przewodzie. Jak wykazały badania powyżej omówione, grubość filmu smarnego jest zależna od tego czy cząstka zagęszczacza jest dipolem, czy też nim nie jest. Wszystkie zjawiska, które ułatwiają tworzenie się filmu smarnego także będą miały wpływ na powstawanie warstwy przyściennej. Cann w artykule [16] próbuje wyjaśnić przyczynę powstawania filmu smarnego i wzrostu jego grubości zwracając uwagę tylko na zachowanie się oleju i praktycznie pomijając oddziaływanie zagęszczacza. Sądzi ona, że wzrost grubości filmu smarnego dla większych prędkości przepływu spowodowany jest intensywniejszym dopływem oleju do szczeliny [16]. Jednak bardziej szczegółowa analiza wyników jej badań wskazuje, że zagęszczacz też ma znaczenie w tworzeniu się filmu smarnego. Dlatego wyjaśnienie zjawiska przedstawionego przez Cann nie można uznać za wyczerpujące skoro pomija ona rolę zagęszczacza.

Wzrost grubości filmu smarnego w porównaniu do grubości filmu smarnego tworzonego przez czysty olej bazowy powodują także zagęszczacze polimerowe, które nie są polarne [74]. Wzrost ten nie jest jednak tak duży jak dla smarów z zagęszczaczami polarnymi. Łańcuchy zagęszczaczy polimerowych nie oddziałują dipolowo pomiędzy sobą, co powinno przejawiać się w tym, iż struktura smarów z tymi zagęszczaczami jest mniej trwała aniżeli w wypadku zagęszczaczy polarnych. Potwierdzają to badania przedstawione w pracy [38], gdzie autorzy stwierdzili, że dla małych wartości gradientów prędkości ścinania, dodanie polimeru do smaru bazowego tylko nieznacznie podniosło lepkość i wartość naprężenia stycznego granicznego badanej kompozycji smarowej. Pomiary zostały przeprowadzone w zakresie temperatur w od -15°C do 25°C. Inni badacze również stwierdzili, że dodanie niepolarnego polimeru nie podnosi tak znacznie wartości lepkości strukturalnej jak dodanie polarnych mydeł. Barcea, Nelias i Oraru [5] stwierdzili, że dodanie do oleju mineralnego polietylenu w ilości 2% spowodowało wzrost lepkości do wartości ok. 0,08 Pa*s. Natomiast dodanie mydła litowego do tego samego oleju w ilości 3,5% dało wzrost lepkości do wartości 0,165 Pa*s [39].

Do podobnych wniosków doszedł także Czarny [28] badając wpływ wypełniaczy w smarach plastycznych na wartość naprężeń stycznych w tych smarach. Badał on dwie kompozycje smaru litowego 1S z grafitem i smaru 1S z PTFE i stwierdził cyt. „Naprężenie styczne graniczne w warstwie przyściennej kompozycji tego smaru z proszkami PTFE nie różni się w zasadzie od odpowiedniego naprężenia smaru czystego. Wprowadzenie do smaru sproszkowanego grafitu spowoduje zmniejszenie wartości tego naprężenia w stosunku do smaru czystego” [28]. PTFE jest polimerem niepolarnym natomiast grafit jest polarny. Grafit w takim wypadku tworzy też warstwę przyścienną. Autor ten słusznie zauważa cyt. „... stosując w charakterze wypełniacza grafit poprawia się nie tylko właściwości tribologiczne powstałych kompozycji, ale też w przypadku stosowania układów centralnego smarowania,

obniża się opory przepływu tych kompozycji” [28]. Smary z niepolarnymi zagęszczaczami polimerowymi lub z bentonitem nie będą wobec tego tworzyły także warstwy przyściennej.

W powstawaniu filmu smarnego jak i warstwy przyściennej mają udział wszystkie dodatki w smarze wykazujące właściwości dipolowe. Wiele z nich jak np. inhibitory korozji, albo deaktywatory metali są dodawane właśnie w tym celu [64] i powinny one tworzyć na metalowych powierzchniach warstwy ochronne. Związkami chemicznymi stosowanymi jako inhibitory utlenienia bazy olejowej są: fenole i aminofenole, aminy aromatyczne, dialkilodiaminometan, organiczne sulfidy, dialkiloditiokarbaminiany cynku, antymonu i bizmutu [64]. Do najbardziej polarnych należą aminofenole i związki metaliczne takie jak dialkiloditiokarbaminiany cynku. Inhibitory korozji są dodatkami uszlachetniającymi, zabezpieczającymi metalowe powierzchnie smarowane poprzez wytwarzanie na nich warstw dodatków zaadsorbowanych fizycznie. Dobrymi dodatkami antykorozyjnymi są także dodatki antyutleniające np. dialkiloditiokarbaminiany cynku [64]. Stosowane są też silnie polarne sarkozydy kwasów tłuszczowych oraz sole cynku, ołowiu i wapnia kwasu naftoesowego. Związki te oraz antyutleniacze powinny również neutralizować szkodliwy wpływ innych dodatków ponieważ związki takie jak MoS_2 czy inne wyżej wymienione mają tendencję do chemicznego oddziaływania z powierzchnią metaliczną. Smary kompleksowe powinny mieć więcej tego typu dodatków ze względu na zawartość kwasów tłuszczowych o krótszych łańcuchach aniżeli 12-hydroksystearynian litu, a przez to bardziej aktywnych [4]. Jako inhibitory korozji stosowane są także związki sulfonowe, do których należą bardzo polarne sulfonian didecylobenzenowy oraz sulfonian dinonyloftalenowy, które w swojej cząsteczce zawierają atomy metali [4]. Związki te ze względu na obecność metali ciężkich są uciążliwe dla środowiska i z tych powodów zastępowane są innymi, które nie zawierają cynku i ołowiu, takimi jak np. coraz częściej stosowane alkilosulfoniany [81]. Inną grupą związków antykorozyjnych są kwasy alkilobursztynowe i ich monoestry, a także siarkowane i fosforsiarkowane terpeny, tiazole, estry kwasu fosforowego i monoester sorbitu.

Moore [58] zaobserwował, że inhibitory dodane do oleju mineralnego powodują wzrost grubości filmu smarnego w obszarze styku kulki z powierzchnią tarczy szklanej (metoda Alströma). Badania przeprowadził on w temperaturze 90°C . Wynika z tego, że także inhibitory obecne w smarach plastycznych mają swój udział w tworzeniu warstwy przyściennej. Ponadto z badań przeprowadzonych przez Moore’a i Coper’a wynika, że obecność inhibitorów powoduje wzrost lepkości oleju bazowego [22]. Dodanie 14% inhibitorów do oleju polialfaolefinowego powoduje dwukrotny wzrost lepkości. Wskutek tego przemieszczenie polarnych inhibitorów z masy smaru do powierzchni metalu powinno spowodować spadek wartości lepkości w pewnej odległości od tej powierzchni. Proces ten będzie sprzyjał powstawaniu strefy zubożonej i zmniejszeniu oporów przepływu.

Związkami silnie polarnymi są też dodatki myjące (detergenty), które mają utrzymywać powierzchnię smarowaną w czystości. Związki te znajdują się np. w smarze STP jak i w innych gdzie olejem bazowym jest olej silnikowy, a jako najczęściej stosowane są obojętne i zasadowe sulfoniany i fenolany metali (wapnia i magnezu). Stosowane są również salicylany metali dwuwartościowych, obojętne i alkaliczne [64]. Sulfoniany wapnia z bardzo wysoką rezerwą alkaliczną są cząsteczkami węglanu wapnia CaCO_3 z zaadsorbowanymi na ich powierzchni cząsteczkami alkilosulfonianu wapnia.

Związkami zawierającymi w cząsteczce grupy polarne są też dodatki o właściwościach rozpraszających [64], które mają za zadanie utrzymanie w stanie zawiesiny produkty zużycia powierzchni trących i rozkładu termoutleniającego bazy olejowej. Częstki tych związków zbudowane są podobnie jak detergenty, z długiego łańcucha węglowodorowego, zapewniającego dobrą rozpuszczalność w oleju bazowym, do którego dołączona jest grupa polarna. Grupa polarna zawiera jeden lub więcej atomów azotu, tlenu i czasem fosforu. Coraz częściej wprowadzane do środków smarowych dodatki

uszlachetniające nie zawierają atomów metali i stąd nazywane są one dodatkami bezpopiołowymi. Dodatki rozpraszające, za pośrednictwem posiadanej grupy polarnej przyczepiają się do powierzchni stałych zanieczyszczeń oleju, przeciwdziałają ich łączeniu się w większe skupiska i w ten sposób tworzą trwałą zawiesinę.

Deaktywatory metali są związkami, które tworząc warstwę adsorpcyjną przeciwdziałają katalitycznemu wpływowi metali na utlenianie oleju bazowego. Ich zadaniem jest tworzenie strefy powierzchniowej. Związki te posiadają grupy polarne, zatem razem z innymi dodatkami i zagęszczaczem biorą udział w tworzeniu warstwy przyściennnej. Do grupy deaktywatorów należą benzotriazol, 2-merkaptobenzotriazol i 2,5-dimercaptothiadiazol [81].

Silnie polarnymi związkami w smarach plastycznych są dodatki przeciwzatarciowe (EP) i dodatki antyżużyciowe (AW), nazywane też dodatkami wielofunkcyjnymi. Do niedawna najbardziej popularnymi związkami z tej grupy były: MoS_2 , ditiofosforan cynku oraz dialkiloditiokarbaminiany antymonu lub ołowiu, które są dobrymi dodatkami wielofunkcyjnymi. Obecnie poza nimi stosowane są też inne związki organiczne na bazie siarki i fosforu, które zastępują związki posiadające w swoim składzie metale ciężkie. Do takich polarnych związków organicznych należą różnego rodzaju sulfidy aromatyczne [64, 68].

Stosowane są także związki organiczne alifatyczne, które tworzą tzw. mostki siarkowe typu C-S-S-C lub C-S-C. Związki tego typu o długich łańcuchach nawet do 36 atomów węgla w cząsteczce są lepszymi dodatkami EP i antyżużyciowymi aniżeli np. oktylo-tioetery [68]. Ponadto wiązania typu C-S-S-C są słabsze od wiązań C-S-C i przez to łatwiej wchodzi w reakcję z powierzchnią metalową [68]. Kulczycki twierdzi, że polarne grupy zawierające siarkę przyciągane są do powierzchni metalowej siłami dalekiego zasięgu, co powoduje, że organiczne związki siarki są adsorbowane na smarowanych elementach metalowych [53]. Adsorpcja jest procesem egzotermicznym, a wzrost temperatury przyspiesza proces przeciwny, czyli desorpcję. W tych warunkach stężenie powierzchniowe dodatków siarkowych maleje, a zatem maleć powinna trwałość filmu smarowego i warstwy przyściennnej. Ciepło, które powoduje intensywny przebieg procesu desorpcji, wystarcza jednak do dysocjacji najsłabszych wiązań w organicznych związkach siarki. W dwu- i wielosiarczках organicznych najsłabsze jest wiązanie S-S, w siarczках C-S, w tioaldehydach i tioketonach $\text{C}=\text{S}$, a w dwutiokwasach S-H. Wytworzone wskutek dysocjacji wymienione rodniki są znacznie silniej związane z powierzchnią metalu aniżeli cząstki niezdisocjowane [53]. Według Kulczyckiego są to procesy odpowiedzialne za tworzenie filmu smarnego przez te dodatki [53].

Jako dodatki wielofunkcyjne stosowane są też fosforany i tiofosforany związków organicznych zarówno aromatyczne jak i alifatyczne [81].

Często stosowanym dodatkiem antyżużyciowym jest ditiofosforan cynku (ZnDTP), który stosowany jest w dwóch odmianach jako neutralny $\text{Zn}_2[(\text{RO})_2\text{PS}_2]_4$ i bazowy $\text{Zn}_4[(\text{RO})_2\text{PS}_2]_6$. Funkcję rodnika organicznego -R spełnia tutaj rodnik izobutyłowy, izopropylowy lub oktylowo-fenyłowy [89]. Różnią się one pomiędzy sobą stopniem rozgałęzienia łańcuchów i wielkością podstawników organicznych. W filmie smarnym ditiofosforany ulegają częściowej przemianie chemicznej, analiza osadów odpowiadających produktom przemiany ZnDTP w obszarze antyżużyciowym (AW) wskazuje na stosunkowo małą zawartość w nich siarki [53]. W obszarze przeciwzatarciowym (EP) warstwę ochronną stanowi Fe_xS_y , wytworzony przez siarkę pochodzącą z ZnDTP [53]. Dla omawianych grup dodatków można sformułować ogólny schemat przemian chemicznych zachodzących w filmie smarnym podczas tarcia w obszarach AW i EP. Zgodnie z tym schematem działanie wszystkich grup dodatków smarnościowych sprowadza się do dwóch etapów.

Etap I obejmuje obszar antyżużyciowy (AW). W tym obszarze dodatki przeciwżużyciowe ulegają adsorpcji fizycznej. Jeśli jednak temperatura przekroczy wartość

graniczną, nastąpi częściowy rozkład dodatków, którego produkty ulegają sorpcji na powierzchni metalu, znacznie silniejszej aniżeli w wypadku adsorpcji fizycznej.

Etap II obejmuje obszar EP. W strefie tarcia panuje wysoka temperatura powodująca całkowity rozkład dodatków. Poszczególne ich składniki tworzą wtedy z atomami powierzchniowymi warstw metalu trwałe związki nieorganiczne [53].

W wypadku przepływu smaru w przewodzie występują tylko procesy z Etapu I. Dodatki ulegające w tym obszarze sorpcji fizycznej wytwarzają warstwę przyścienną na styku smaru z przewodem metalowym, a to korzystnie wpływa na zmniejszenie oporów przepływu smaru w tym przewodzie. Kulczycki [53] wyraźnie stwierdza, że wszelkie warstwy na styku smaru i metalu tworzą się w wyniku przyciągania, a nie odpychania.

W obszarze AW pozostanie zatem film smarny lub warstwa przyścienna, której występowanie objawi się wpływem na procesy zarówno reologiczne jak i tribologiczne.

Według Luo, Wena i Huanga [46] efekty tribologiczne wywołane przez dodatki związków cynku spowodowane są tworzeniem przez te związki warstwy adsorpcyjnej na powierzchni metalowej, a za powstawanie tej warstwy odpowiedzialne jest według nich oddziaływanie dipolowe [46]. Odnotowali oni na kulce metalowej smarowanej olejem z tymi dodatkami spadek rozmiaru skazy zużyciowej w stosunku do rozmiaru tej skazy na kulce smarowanej samym tylko olejem. Podobny efekt wykazywały dodatki związków pierwiastków ziem rzadkich, w tym wypadku były to sole lantanu [88]. Związki cynku są typowymi dodatkami antyzużyciowymi i te ich właściwości zaobserwowało wielu badaczy. Zwrócili oni ponadto uwagę na fakt tworzenia przez nie warstwy adsorpcyjnej (podobnie jak Kulczycki) i rolę oddziaływania dipolowego w tym procesie.

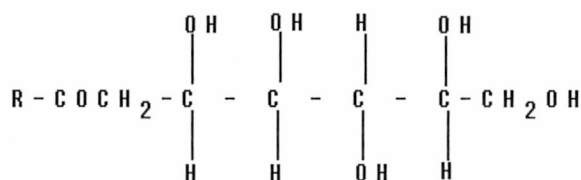
Ditiofosforany cynku występują w dwóch odmianach tzn. jako neutralny lub bazowy przy czym różnią się one pomiędzy sobą strukturą chemiczną. Zarówno neutralny jak i bazowy ditiofosforan cynku nie wykazują istotnych różnic zarówno w polarności jak i w podnoszeniu właściwości antyzużyciowych. Sole te do stężenia ok. 0,45 Milimoli/kg powodują istotne obniżenie zużycia, a dalsze zwiększenie stężenia nie powoduje spadku wartości zużycia kulki na tribometrze „ball-on-disk”. Spadek wartości współczynnika tarcia ma miejsce do prędkości ok. 1 cm/s dla obydwu odmian ZnDTP [89], a efekt ten spowodowany jest wytworzeniem przez polarny ZnDTP warstwy na ścianie metalowej. Oszacowano, że grubość tej warstwy wynosi od 100 do nawet 1000 nm [12]. Jeżeli warstwa polarnego ZnDTP na metalowej powierzchni spowoduje spadek współczynnika tarcia to podobny efekt powinien wystąpić w wypadku innych polarnych dodatków w smarach. Cann stwierdziła podczas badań grubości filmu smarnego (metoda H. Alströma), że współczynnik tarcia w czasie kontaktu kulki z bieżnią jest mniejszy w obecności smaru litowego aniżeli tylko przy czystym oleju bazowym [17]. Współczynnik tarcia jest mniejszy przy stosowaniu smaru litowego zarówno w czasie tarcia tocznego jak i ślizgowego. Interesującym jest też fakt, że w wypadku przewagi tarcia tocznego wyraźnie objawia się wpływ stężenia zagęszczacza [17]. Dla prędkości 0,01 m/s w obecności smaru litowego, w którym udział zagęszczacza wynosił 15% wartość współczynnika tarcia wynosiła ok. 0,025. W obecności smaru litowego, o stężeniu zagęszczacza 5% współczynnik tarcia kulki o płytkę szklaną był wyższy i posiadał wartość ok. 0,037. W obecności czystego oleju bazowego wartość współczynnika tarcia wynosiła ok. 0,050. W miarę wzrostu udziału tarcia ślizgowego zanikają różnice w wartości współczynnika tarcia dla smaru o różnym stężeniu zagęszczacza. Natomiast przy smarowaniu olejem współczynnik tarcia jest wyższy aniżeli przy smarowaniu smarem plastycznym wytwarzanym na bazie tego oleju, zarówno przy tarcu tocznym jak i ślizgowym [17]. Zmniejszenie wartości współczynnika tarcia przy smarowaniu smarem plastycznym w porównaniu ze smarowaniem olejem bazowym jest kolejnym dowodem na tworzenie się warstwy przyściennej powstającej w wyniku przyciągania cząstek polarnych do powierzchni metalowej.

W smarach plastycznych występuje dużo związków o właściwościach polarnych, a wiele z nich oddziałują także ze sobą nawzajem. Detergenty na bazie alkilosulfonianów wapnia w obecności związków fosforu, wchodzi w reakcje z węglanem wapnia i tworzą dwa rodzaje zawiesiny. Pierwsza to mieszanina CaCO_3 , alkilosulfonianu wapnia i tiofosforanu wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (CaTP), a druga to mieszanina CaCO_3 , alkilosulfonianu wapnia i dialkiloditiofosforanu wapnia (CaDTP) [34]. Takie konglomeraty poprawiają właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe, przy czym właściwości te są coraz lepsze w miarę wzrostu koncentracji tych mieszanin w czynniku smarującym [34]. Zjawisko to powoduje także zwiększenie intensywności powstawania warstwy przyściennej.

Interesujący rodzaj oddziaływania w obecności tlenu można zaobserwować pomiędzy stearynianem sodowym a związkiem powierzchniowo czynnym czyli polioksyetylenoalkiloeterem. Stearynian sodowy wykazuje intensywniejsze działanie przeciwzużyciowe w atmosferze tlenowej aniżeli w powietrzu i w azocie [61]. Ono, Okabe i Masuko [61] słusznie wyjaśniają to zjawisko jako wynik formowania się warstwy adsorpcyjnej na powierzchni metalowej. Autor niniejszej pracy nie może zgodzić się jednak z zaproponowaną przez Ono i współautorów [61] interpretacją tych zjawisk, a mianowicie, że tego typu warstwy łatwiej formują się na utlenionej powierzchni stalowej. Tlen, aby dotrzeć do powierzchni trących musi przejść przez warstwę smaru, a przez to zacznie utleniać się także stearynian sodowy. Związki utlenione są silniej polarne aniżeli nieutlenione i są intensywniej przyciągane do ścianki stalowej. W tym według autora niniejszej pracy należy upatrywać wzrost właściwości antyzużyciowych stearynianu wapnia w atmosferze tlenowej. Dodawany tutaj związek powierzchniowo czynny wzmacnia to działanie przez zmniejszenie napięcia powierzchniowego, a przez to cząstki utlenionego stearynianu sodowego mogą łatwiej dotrzeć do powierzchni metalowej. Jak widać utlenianie może mieć korzystny wpływ na formowanie się warstwy przyściennej i powodować spadek wartości naprężeń stycznych (oraz oporów przepływu) smarów w przewodzie metalowym lub innym elemencie układu smarowniczego. Wniosku tego jednak nie należy uogólniać. Płaza i Kajdas [63] stwierdzili bowiem, że w wypadku gdy dodatkiem jest ZnDTP to w atmosferze tlenowej następuje wzrost wielkości zużycia w stosunku do zużycia, jakie ma miejsce w atmosferze gazów obojętnych. Pomiaru dokonali oni na aparacie czterokulowym. Jakkolwiek szczegółowe reakcje zachodzące w tym procesie nie są jeszcze do końca poznane, widać z tego jednak, że w obszarze styku środka smarowego z powierzchnią metalową zachodzące procesy tworzą warstwę powierzchniową, która wyraźnie odróżnia się od pozostałej masy środka smarowego. Należy się bowiem liczyć z tym, że obecność metalu poza oddziaływaniem polarnym może również współdziałać katalitycznie w jednych reakcjach, jak również może hamować inne.

Pomiędzy dodatkami antyzużyciowymi zachodzą też inne reakcje, a mianowicie dwusiarczek molibdenu MoS_2 razem z sulfidami tworzy dialkiloditiokarbaminian molibdenu MoDTC [47]. Związek ten wraz dialkiloditiofosforanem cynku ZnDTP działa w filmie smarnym synergicznie powodując wzrost właściwości antyzużyciowych, co jest szczególnie widoczne dla niskich stężeń tych związków w filmie smarnym. Z pomiarów wielkości skazy zużyciowej na aparacie czterokulowym wynika, że przy stężeniu do 200ppm (ppm – części na milion) wielkość tej skazy nie jest większa od $75\mu\text{m}$. Dla większych stężeń aż do 1000ppm wartość ta nie ulega znaczącym zmianom. Jednak dla stężeń powyżej 200ppm zużycie zaczyna być porównywalne z tym, które otrzymujemy w wypadku samego ZnDTP. Synergia pomiędzy MoDTC i ZnDTP jest szczególnie widoczna w wypadku współczynnika tarcia. Zaobserwowano bowiem spadek współczynnika tarcia do wartości poniżej 0,05, a dla stężeń poniżej 200ppm wartość ta wynosiła nawet ok. 0,03. Gdy w filmie smarnym znajdują się te związki samodzielnie to wartość współczynnika tarcia wynosi ok. 0,09 – 0,1 [47]. Kasrai i współautorzy zaobserwowali, iż sulfidy mogą zwiększać współczynnik tarcia. Zauważono również działanie ochronne związków cynku, które chronią dwusiarczek molibdenu przed

utlenieniem. Jednak najbardziej interesującym wnioskiem było stwierdzenie w wyniku analizy spektroskopem rentgenowskim faktu, że w filmie smarnym znajduje się zwiększona obecność związków cynku i molibdenu. Musiały one, zatem zostać przyciągnięte do powierzchni metalowej. Stwierdzono także obecność jonów cynku, a nie stwierdzono obecności jonów żelaza. Utworzona w ten sposób warstwa przyścienna nie oddziaływała, więc chemicznie z metalową powierzchnią. Nie we wszystkich rodzajach filmu smarnego tak jest. Obecność jonów żelaza w filmie zależy także od rodzaju oleju bazowego [21]. Obecność żelaza w postaci fluorku żelazawego FeF_2 stwierdzono w filmie smarnym za pomocą analizy rentgenowskiej, gdy rolę oleju bazowego spełniały fluorowane alkiloetery zawierające grupy funkcyjne $-\text{F}$ i $-\text{CF}_3$. Fluor jest pierwiastkiem bardzo aktywnym chemicznie, musi on uwalniać się z oleju bazowego i wchodzić w reakcję z powierzchnią stalową tworząc fluorek żelaza [21]. Zdaniem autora niniejszej pracy jest to zjawisko negatywne, mogące spowodować uszkodzenie korozyjne powierzchni smarowanej i przemawiające przeciwko stosowaniu związków fluoru, zarówno jako dodatki jak też jako fluorowane oleje bazowe. Potwierdzają to także inne badania, w których stwierdzono pogorszenie się właściwości antykorozyjnych środków smarowych, gdy posiadały one dodatki fluorowe lub fluorowane oleje bazowe [38]. W publikacjach [21, 38] zwrócono uwagę na fakt tworzenia przez polarne dodatki fluorowe warstw adsorpcyjnych w wyniku przyciągania tych związków do ścianek metalowych. Związki tego typu jednak pogarszały właściwości antykorozyjne, albo nie powodowały żadnych zmian tych właściwości. Autorzy publikacji [21, 38] próbowali wyjaśnić to zjawisko, jednak wyjaśnienie to należy uznać za niezadowalające. Według nich za pogorszenie właściwości antykorozyjnych odpowiadają zasadowe grupy funkcyjne OH^- , wchodzące w skład cząstek tych dodatków. Gschweinder i współautorzy [38] próbują tłumaczyć to poprzez podobieństwo grupy OH^- do cząsteczki wody, która jest czynnikiem korozyjnym. Jednak często inhibitorami korozji są aminofenole, krezole, estry kwasu fosforowego czy np. monoester sorbitu, który posiada w swojej cząsteczce wiele grup OH^- [64].



Monoester sorbitu

W tej sytuacji należy przemyśleć czy stosować związki fluoru jako dodatki. Jakkolwiek związki te tworząc warstwy adsorpcyjne polepszają właściwości antyzużyciowe i obniżają wartość naprężeń stycznych (oraz opory przepływu) w warstwie przyściennych smarów [21, 38], to jednak wpływają one negatywnie na właściwości antykorozyjne tych smarów.

Fluor wydzielający się z dodatków jak i z oleju bazowego nie zawsze powoduje zjawiska negatywne na styku smaru z powierzchnią metalową. Gdy w smarze znajduje się jako dodatek PTFE oraz miedź lub cyna wtedy zachodzi między nimi oddziaływanie synergiczne, które objawia się zwiększeniem odporności na zatarcie. Jak wykazał Krawiec [51] miedź wytwarza warstwę na powierzchni elementu ciernego. W obszarze EP powstaje wysoka temperatura, która powoduje rozkład PTFE uwalniając bardzo aktywny fluor. Fluor ten reaguje z miedzią tworząc fluorki miedzi, przez co na powierzchni stalowej powstaje podwójna warstwa ochronna składająca się z miedzi i pokrywającej ją dodatkowo warstwy fluorków miedzi. Zabezpiecza to powierzchnie cierne przed nadmiernym zużyciem [51].

Jak wykazali Han i Masuko [40] rodzaj oleju bazowego ma też wpływ na zachowanie się dodatków tworzących warstwy antyzużyciowe [40]. Zbadali oni trzy dodatki: fosforan trójkretylu TCP, fosforan tri n-butylowy TBP, dwufenylowodorofosforan DPHD i określili wpływ jaki wywierały te związki w obecności olejów bazowych, którymi były różne estry poliolowe oraz olej mineralny na właściwości antyzużyciowe. Okazało się, że najlepsze właściwości antyzużyciowe wykazywały TBP i TCP w oleju na bazie estru o nazwie pentaerythritol tri 3,5,5-trimethylhexanoate PE-iC9, natomiast najslabsze w olejach na bazie estrów o nazwach trimethylpropane tri 2-ethylbutanoate TMP-iC6 oraz pentaerythritol tetra 2-ethylhexanoate PE-iC6. Han i Masuko zauważyli, że DPHD wykazywał podobne własności antyzużyciowe we wszystkich rodzajach olejów bazowych [40]. Autorzy ci stwierdzili, że lepsze właściwości antyzużyciowe uzyskuje się w miarę wzrostu koncentracji dodatków, a w wypadku TCP i TBP dla koncentracji 100mmol/dm^3 następuje skokowy wzrost właściwości antyzużyciowych tych dodatków w olejach estrowych. Dalszy wzrost stężenia TCP i TBP nie powoduje już znaczącego wzrostu własności antyzużyciowych, a niekiedy nawet ich pogorszenie. Autorzy ci próbują to wyjaśnić oddziaływaniem polarnym pomiędzy tymi dodatkami i olejami bazowymi, a także różnicami w energii Gibbs'a przed i po zmieszaniu. Zauważyli oni, że lepszą koncentrację uzyskuje się, jeśli jest większa różnica w wartości stałej dielektrycznej rozpuszczalnika i dodatków takich jak TCP i TBP. Zatem na powstawanie warstwy adsorpcyjnej na metalowych powierzchniach, która pełni rolę strefy powierzchniowej w warstwie przyścienniej, wpływ ma także rodzaj oleju bazowego.

Jeśli spadek oporów w czasie przepływu smaru w przewodzie byłby wynikiem odpychania większych cząsteczek przez powierzchnię ścianki lub wydzielania się na tej ścianie oleju bazowego, nie obserwowano by wszystkich opisanych zjawisk tribologicznych. Efekty tribologiczne pojawiają się, ponieważ dodatki polarne przyciągane są do powierzchni metalowych i je pokrywają. Nie byłoby żadnego sensu umieszczania w smarach, wszelkiego rodzaju dodatków antykorozyjnych, EP, AW itd., jeśli te ulegałyby odpychaniu od ścianek metalowych. Zatem hipoteza, którą przedstawili Swartz, Hardy [77] o wydzielaniu się oleju bazowego ze smaru, na ścianie przewodu w wyniku odpychania cząstek zagęszczacza zdaniem autora niniejszej pracy jest błędna. Samo wydzielanie oleju bazowego na ścianie przewodu może mieć miejsce, jednak nie w wyniku odpychania. Na taki wypadek trafili Vinogradov i współpracownicy z moskiewskiego i kijowskiego Oddziału Instytutu Syntezy Petrochemicznej Akademii Nauk ZSRR [85, 86]. Podczas badania zjawisk przyściennych w smarach plastycznych stwierdzili oni spadek wartości naprężeń stycznych w warstwie przyścienniej dla różnych rodzajów smarów. Nie zaskakuje pojawienie się efektów przyściennych w badanych przez nich smarach zagęszczonymi mydlami litowym i wapniowym. Interesującym natomiast jest wynik ich badań nad smarem, w którym olejem bazowym był olej mineralny natomiast rolę zagęszczacza pełniła cerezyna. W tego rodzaju smarze również zaobserwowali oni spadek wartości lepkości strukturalnej przy ścianie. Badanie prowadzono w reometrze typu płytka - stożek i w reometrze kapilarnym.

Cerezyna jest mieszaniną stałych i niepolarnych węglowodorów nasyconych. Co prawda, słabą polarność wykazuje także olej mineralny, jednak cerezyna jest jeszcze mniej polarna. Jest ona przez to złym przewodnikiem elektryczności i z tego powodu wykorzystuje się ją w elektrotechnice jako masę izolacyjną. Dlatego na ścianie metalowego przewodu smarowego wydziela się olej bazowy i warstewka oleju pokrywa powierzchnię przewodu powodując spadek oporu podczas przepływu smaru. Będzie to jednak przypadek szczególny, a już na pewno nie można mówić w tym miejscu o odpychaniu. Zdaniem autora niniejszej pracy w artykule [77] Swartz i Hardy popełnili jeszcze jeden błąd, a mianowicie postulują oni, że występują dwa rodzaje przepływu. Przepływ pierwszego rodzaju ma według nich miejsce zanim zostanie osiągnięte naprężenie styczne graniczne τ_0 potrzebne do rozpoczęcia przepływu smaru. Natomiast drugi rodzaj przepływu jest już przepływem właściwym po

przekroczeniu wartości τ_0 . Właśnie pierwszy rodzaj przepływu jest w ich mniemaniu odpowiedzialny za efekty przyścienne. Autorzy ci nie podają jednak mechanizmu, który będzie powodował przepływ pierwszego rodzaju. Ponadto, aby zaistniał przepływ musi i tak zostać przekroczony jakiś rodzaj naprężenia stycznego granicznego τ_0 , a zatem nie może istnieć, postulowany przez tych autorów przepływ pierwszego rodzaju [77].

Wytworzona w smarze plastycznym warstwa przyścienna ułatwia przepływ smaru w przewodach metalowych. Jednak warstwa tego typu spełnia także inne pożyteczne funkcje. Hunter i Baker [43] opisali powstawanie warstwy przyściennej w wyniku przyciągania cząstek polarnych do metalowej powierzchni smarowanej. Autorzy ci skupiają się na możliwości zabezpieczenia powierzchni smarowanej przed utlenieniem i korozją elektrochemiczną. Ich zdaniem polarne dodatki w smarach są adsorbowane na powierzchni metalowej tworząc warstwę, a przez to nie pozwalają dotrzeć do niej wodzie, tlenowi i kwaśnym produktom powstałym w wyniku utleniania bazy olejowej. Jest to znane działanie specjalnie w tym celu dodawanych związków (głównie siarki) [4, 53, 64, 81], które w ten sposób zabezpieczają powierzchnie smarowane przed szkodliwymi procesami rdzewienia. Dodatki antykorozyjne nie są jedynymi związkami polarnymi w smarze, a Hunter i Baker [43] zwracają uwagę na fakt, że inne dodatki polarne współdziałają synergicznie z dodatkami antykorozyjnymi w zabezpieczaniu powierzchni metalowej poprzez tworzenie na niej warstwy przyściennej. Chodzi tu o synergię pomiędzy związkami z polarnymi grupami sulfonowymi i solami kwasów karboksylowych będących zagęszczaczami. Jest to wniosek poparty doświadczeniem, podczas którego badano wielkość zużycia korozyjnego pierścieni łożysk w konfiguracji ze smarami o różnych rodzajach zagęszczacza. Zdaniem autora niniejszej pracy pewnego uzupełnienie wymaga sama interpretacja zjawiska. W smarze obecna jest także woda jako produkt utlenienia oleju bazowego. Woda jako dipol jest także adsorbowana na powierzchni metalowej najprędzej ze wszystkich zanieczyszczeń, bowiem jej cząsteczka jest znacznie mniejsza (ok. 1,3 Å) od cząsteczki 12-hydroksystearynianu Litu (ok. 27 Å) [53]. Zatem łatwiej jest wodzie dotrzeć do ścianki metalowej mimo, że przylegające do powierzchni inne zaadsorbowane cząstki polarne utrudniają jej tam dostęp. Autorzy publikacji [43] słusznie zauważają, że cząstka wody razem z żelazem wytwarza na powierzchni mikro-ogniwo będące początkiem niepożądanego korozji elektrochemicznej. Jednak w samej strefie powierzchniowej może też zachodzić inna niebezpieczna reakcja, którą jest hydroliza wody i zagęszczacza litowego. Reakcja ta powoduje powstanie słabego kwasu 12-hydroksystearynowego i mocnej zasad litowej, sodowej lub wapniowej (zależnie od rodzaju zagęszczacza), która może uszkodzić powierzchnię smarowaną. Hunter i Baker [43] nie napisali o tym aspekcie, jednak zwracają uwagę na szkodliwość obecności w smarach wody jak i innych zanieczyszczeń, które należy eliminować. Zauważyli oni także współdziałanie synergiczne mydeł i związków antykorozyjnych dodawanych do smarów w zabezpieczaniu powierzchni przed jej rdzewieniem. Ich badania potwierdzają, zatem obecność cząstek zagęszczacza w warstwie powierzchniowej. W związku z tym interesującym wydaje się fakt, że smar zagęszczony polimocznikiem w przeciwieństwie do smaru litowego nie zdał testu na ochronę antykorozyjną [69]. Mocznik jest organicznym związkiem dipolowo-polarnym, natomiast polimocznik posiada już długie łańcuchy polimerowe. Ich wielkocząsteczkowa budowa praktycznie uniemożliwia im ruch i dyfuzję w stronę polarnej ścianki metalowej, przez co nie pokrywają jej łańcuchy zagęszczacza. Nie występuje, więc synergiczna ochrona antykorozyjna z dodanymi w tym celu związkami chemicznymi. Podobnie wygląda sprawa właściwości antykorozyjnych w wypadku smaru z niepolarnym zagęszczaczem bentonitowym. Tutaj również określono zdolność tych smarów do ochrony przed korozją jako niedostateczną [34].

Innym rodzajem oddziaływania mającym wpływ na formowanie się warstwy przyściennej jest współdziałanie pomiędzy glicerolem i sulfonowymi dodatkami EP w

smarach litowych [21]. Glicerol powoduje, rozluźnienie wiązań pomiędzy włóknami zagęszczacza, co pozwala dotrzeć do powierzchni dodatkom na wysokie naciski EP. Chenqiao i współautorzy [21] eksperymentalnie stwierdzili zwiększoną obecność dodatków EP w filmie smarnym przy powierzchni smarowanej. Optymalna ilość glicerolu powodująca to działanie wynosi ok. 1% - 2.5%, ale należy zwrócić uwagę na fakt, że glicerol jest produktem ubocznym w reakcji zmydlania tłuszczu [56]. Jego obecność w smarze powoduje na podstawie reguły przekory wejście w reakcje z 12-hydroksystearynianem litu i powstanie w efekcie zasady litowej LiOH. Reakcja ta zachodzi szczególnie intensywnie w miejscach koncentracji tego zagęszczacza, czyli w warstwie przyściennej, a zasada litowa może niszczyć powierzchnie metalowe. Zdaniem autora niniejszej pracy powinno się jednak glicerol ze smarów eliminować, a zamiast niego szukać innych związków powodujących działanie podobne. Dodatki EP są też związkami polarnymi i fakt, że autorom publikacji [21] udało się za pomocą spektroskopu rentgenowskiego i spektroskopu Augera, wykryć zwiększone ilości dodatku EP przy powierzchni metalowej w filmie smarnym potwierdza pośrednio, że warstwa powierzchniowa powstaje w wyniku przyciągania cząstek polarnych.

Istotnym miejscem gdzie efekty przyścienne nabierają szczególnego znaczenia są szczeliny. Luedtke i Landmann [56], którzy zajmowali się aspektami smarowania w szczelinie, stwierdzili na podstawie symulacji komputerowej, że w szczelinie o szerokości $d \leq 30 \text{ \AA}$ cząstki smaru (tutaj heksadekan $C_{16}H_{34}$) układały się w warstwy tworząc rodzaj ciała półstałego i w ten sposób zwiększały tarcie. Aby temu zapobiec powodowano drgania ścianek szczeliny, które nie pozwalały cząstkom smarnym ułożyć się w warstwy. Zastosowania wyników tych badań należy spodziewać się w nanotechnologii, a także w poprawie konstrukcji i działania dysków komputerowych, gdzie tarcie jest problemem poważnym [56]. Zdaniem autora niniejszej rozprawy jest to rozwiązanie zbyt skomplikowane, które spowoduje dodanie jeszcze jednego układu powodującego co pewien czas drgania ścianek mikro-szczeliny. Rozwiązaniem prostszym wydaje się zmiana materiału ścianek szczeliny, o ile jest to możliwe, na materiał nie wykazujący oddziaływania polarnego. Powinno to osłabić tendencję do tworzenia się warstw tego typu w mikro-szczelinach.

Tworzenie warstwy przyściennej nie zawsze jest zjawiskiem pozytywnym. Czarny w jednej ze swoich prac [31], w której badał opory przepływu smarów plastycznych w łożysku o ruchu wahadłowym, zwraca uwagę na fakt, że micle mydła, które zostaną przyciągnięte do powierzchni czopa i panewki będą zgromadzone również na wlocie smaru do szczeliny. Na podobne zjawisko gromadzenia się cząstek mydła litowego przy wlocie smaru do szczeliny natrafił także Poon [65]. W ten sposób powstaje bariera, która utrudnia przepływ smaru [31, 65]. Zdaniem autora niniejszej pracy ujemne strony powstawania warstwy przyściennej mają miejsce tylko w wypadku szczeliny o niewielkich rozmiarach. Generalnie jednak zjawisko powstawania warstwy przyściennej, w smarach plastycznych podczas ich przepływu w przewodach lub innych elementach układu smarowniczego, jest zjawiskiem pozytywnym.

Z przeprowadzonej analizy literatury można wyciągnąć następujące wnioski.

1. Grubość powstającego filmu smarnego jest zależna nie tylko od lepkości środka smarowego, ale i od składu chemicznego tego środka [14, 39, 83, 84]. Kompozycje smarowe, w których zagęszczaczami są związki nie będące dipolami (np. polimery), tworzą film smarny o mniejszej grubości w stosunku do grubości filmu wytworzonego przez smary z zagęszczaczem polarnym (np. mydło litowe czy dwumocznik) [15, 74]. Film smarny tworzą wszystkie związki polarne zawarte w smarze co potwierdzają prace, których autorzy zaobserwowali zwiększoną obecność dodatków polarnych w filmie smarnym jak i pomiar grubości tego filmu po dodaniu tych związków [20, 21, 46, 58].

2. Autorzy przytoczonych prac zwracają uwagę na fakt, że właściwości tribologiczne są m.in. wynikiem adsorpcji dodatków polarnych na powierzchniach metalowych. Jednak dotychczasowe badania reologiczne smarów plastycznych nie były powiązane z aspektami tribologicznymi i na odwrót. Nie ma próby ujęcia kompleksowego obu tych zagadnień łącznie, a wiele oddziaływań chemicznych pomiędzy dodatkami w smarze i bazą olejową czy środowiskiem utleniającym jest nadal nieznana.
3. Tworząca się warstwa przyścienna z dodatków polarnych i zagęszczacza pełni rolę ochronną w zabezpieczaniu powierzchni przed ich zniszczeniem w wyniku reakcji chemicznych, przy czym zagęszczacz współdziała tutaj synergicznie z dodatkami antykorozyjnymi. Smary z zagęszczaczem kompleksowym powinny mieć więcej tego typu dodatków ze względu na obecność kwasów o krótszym łańcuchu węglowym, a przez to bardziej chemicznie aktywnych [43]. Smary, które mają zagęszczacze niepolarne lub wielkocząsteczkowe (bentonit, polimocznik) wykazują słabsze właściwości antykorozyjnych aniżeli smary z zagęszczaczami polarnymi [10, 69].
4. Zagęszczacze i wypełniacze niepolarne w porównaniu do polarnych, powodują niewielki wzrost lepkości smarów i nie biorą udziału w tworzeniu warstwy przyściennej [5, 28, 37, 74].
5. Wydzielenie się oleju na metalowej ścianie przewodu ma miejsce tylko wtedy, gdy olej bazowy jest bardziej polarny od zagęszczacza [85, 86].

4. Sposoby określania właściwości reologicznych smarów plastycznych.

Właściwości reologiczne smarów plastycznych takie jak zależność naprężenia stycznego od gradientu prędkości ścinania czy od czasu tego ścinania można określić na podstawie pomiarów wykonanych za pomocą przyrządów zwanych reometrami. Wśród reometrów można wyróżnić reometry kapilarne, rotacyjne oraz nurnikowe.

Właściwości reologiczne danego smaru można też określić badając jego zachowanie się podczas wyciskania z przestrzeni zawartej pomiędzy dwiema równoległe zbliżającymi się względem siebie płytkami. Podczas pomiarów we wszystkich rodzajach ww. przyrządów występuje przepływ smaru i przemieszczenie się (ściananie) względem siebie poszczególnych warstwek tego smaru.

Podczas realizacji badań, których wyniki opisano w niniejszej pracy pomiary wykonywano w reometrze kapilarnym, rotacyjnym a także podczas ściskania smaru w przestrzeni zawartej pomiędzy dwiema równoległe zbliżającymi się względem siebie płytkami.

4.1. Reometry kapilarne.

Reometry kapilarne umożliwiają wyznaczenie wartości oporów przepływu w przewodach, a w tym celu stosuje się zależności teoretyczne obowiązujące dla cieczy newtonowskich. Metoda ta wykorzystuje równanie Hagena – Poiseuille’a, które pozwala wyznaczyć wydatek smaru dla przewodu rurowego [24].

$$Q = \frac{\pi \Delta p R^4}{8L\eta_s} \quad (4.1)$$

gdzie:

Δp – przyrost ciśnienia
 L – długość przewodu
 R – średnica przewodu
 η_s – lepkość strukturalna

Według NLGI (National Lubrication Grease Instytut) ten sposób wyznaczania oporów przepływu jest wystarczająco dokładny, aby mógł być stosowany do celów przemysłowych. Po przekształceniu zależności (4.1) można obliczyć wartość naprężeń stycznych z równania:

$$\tau = \frac{\Delta p * R}{2L} \quad (4.2)$$

Podczas przepływu smaru plastycznego w przewodzie jego ścinanie odbywa się tylko w określonej warstwie w pobliżu ścianki. Grubość tej warstwy zależy od wartości naprężenia stycznego granicznego τ_0 oraz gradientu prędkości ścinania D i jest zmienna, ale na ogół nie obejmuje ona całej masy smaru [24]. Przepływ smaru zaczyna się wówczas kiedy wartość naprężenia τ w smarze przy ścianie przekroczy wartość powstającego tam naprężenia granicznego τ_w . Przyrost prędkości przepływu w miarę oddalania się od ścianki można opisać zależnością w postaci ogólnej [24, 25]:

$$\frac{dU}{dz} = f(\bar{\tau}) \quad (4.3)$$

A uwzględniając reologiczny uogólniony model Cassona (zależność 2.8) otrzymuje się:

$$f(\bar{\tau}) = \frac{(\tau_w^{1/n} - \bar{\tau}^{1/n})^n}{\eta_\infty} H(\tau_w - \bar{\tau}) \quad (4.4)$$

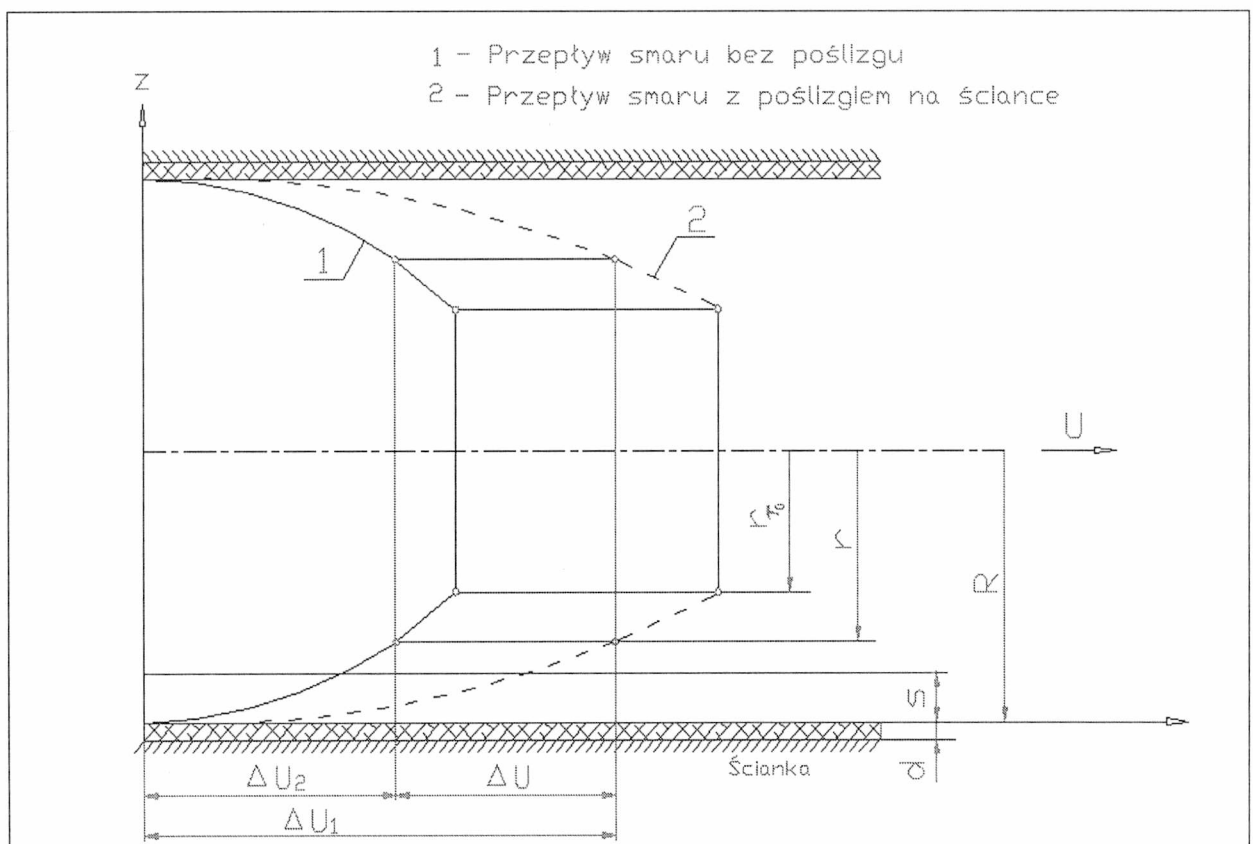
gdzie (obok oznaczeń podanych poprzednio): $H(x) = 0$ dla $x < 0$ i $H(x) = 1$ dla $x > 0$.

Na rysunku 4.1 przedstawiono (dla przewodu rurowego) schemat powstawania efektywnego poślizgu przy ścianie. Poślizg ten wynosi [24]:

$$\Delta U = \Delta U_1 - \Delta U_2 \quad (4.5)$$

czyli:

$$\Delta U = \int_0^\infty f(\bar{\tau}) dz - \int_0^\infty f(\bar{\tau}_0) dz \quad (4.6)$$



Rys. 4.1. Schemat ideowy przepływu smaru plastycznego w przewodzie rurowym [24].

4.2. Reometry rotacyjnej

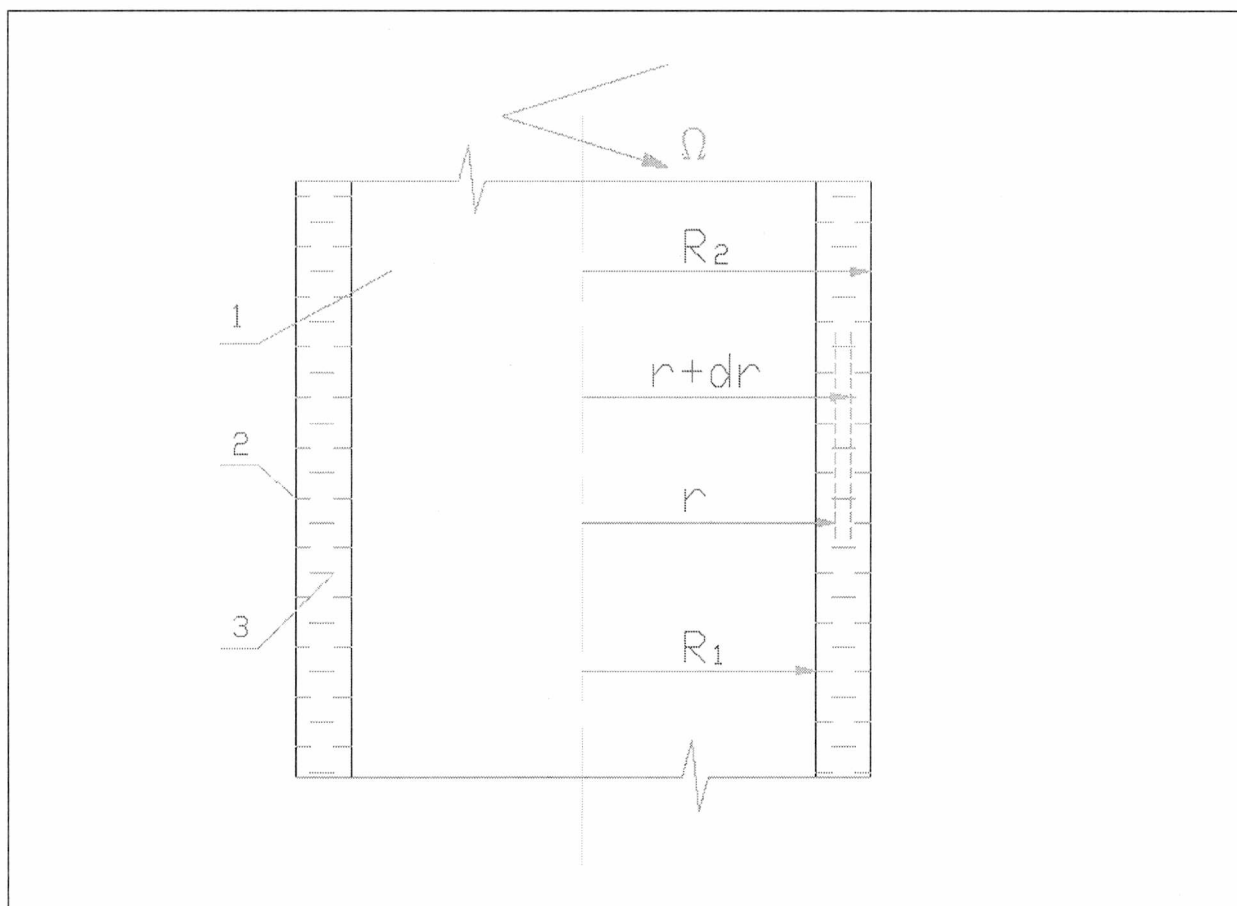
Reometry rotacyjne (obok reometrów kapilarnych) są podstawową grupą przyrządów służących do określania właściwości reologicznych płynów nienewtonowskich. W reometrach

rotacyjnych następuje ścinanie badanej cieczy w wyniku obrotów elementu pomiarowego. W tego typu przyrządach ścinanie następuje w szczelinie pomiędzy dwiema powierzchniami, z których jedna wykonuje ruch obrotowy, a druga jest nieruchoma. Elementy te mogą mieć kształt dwóch współosiowych cylindrów (typ Coutte'a - rysunek 4.2), stożek – płytką (rysunek 4.4) lub inny [48].

Zasada pomiaru polega na równoczesnym określeniu prędkości kątowej wirującego elementu pomiarowego oraz momentu skręcającego, związanego z tym obrotem [48]. Zmieniając częstość obrotów elementu wirującego można zebrać dane doświadczalne, z których przez odpowiednie obliczenia można wyznaczyć zmianę wartości naprężeń stycznych podczas płynięcia badanego czynnika. Podstawową zaletą reometrów rotacyjnych jest możliwość wykonania pomiarów w sposób ciągły (przy danym gradiencie prędkości ścinania lub danej wartości naprężeń stycznych) dla tej samej próbki i w dostatecznie długim czasie. Umożliwia to określenie właściwości reologicznych układów reologicznie niestabilnych i wykazujących tiksotropię [48]. Reometry rotacyjne mają na ogół skomplikowaną konstrukcję, ściśle określony zakres pomiarowy oraz wymagają dużej precyzji wykonania i dlatego produkowane są przez wyspecjalizowane firmy [48].

4.2.1. Układ złożony z dwóch współosiowych cylindrów (przepływ Couett'a).

Na rysunku 4.2 przedstawiono schemat układu o współosiowych cylindrach (typu Coutte'a) jaki występuje w reometrze rotacyjnym Rheotest 2.1.



Rys. 4.2. Schemat ideowy układu o dwóch współosiowych cylindrach 1 – cylinder wewnętrzny, 2 - cylinder zewnętrzny, 3 - badany smar plastyczny [48].

Jeżeli cylinder wewnętrzny 1 obraca się z pewną stałą prędkością obrotową Ω to smar plastyczny w przestrzeni pierścieniowej poddany jest ścinaniu obrotowemu. Przy założeniu, że nie występuje poślizg przy ścianie to warstewka smaru stykająca się bezpośrednio ze ścianką zewnętrzną jest nieruchoma, a warstewka przylegająca do powierzchni cylindra wewnętrznego ma prędkość kątową Ω .

Oznaczając przez ω prędkość kątową warstewki cylindrycznej płynu o promieniu r i różniczkowalnej grubości dr to otrzymuje się gradient prędkości kątowej tej warstewki równy $d\omega/dr$ zaś gradient prędkości liniowej $r(d\omega/dr)$.

Zgodnie z definicją płynu newtonowskiego naprężenie styczne w płynie w odległości r od osi obrotu opisuje zależność [48]:

$$\tau_r = \eta \left(\frac{d\omega}{dr} \right) \quad (4.7)$$

gdzie η jest lepkością dynamiczną płynu. Lepkość dynamiczną w płynie badanym można wyznaczyć z zależności:

$$\eta = K \frac{M}{\Omega} \quad (4.8)$$

gdzie:

K - stała przyrządu związana tylko z jego geometrią.

M - moment przyłożony do cylindrycznej warstewki płynu o promieniu r

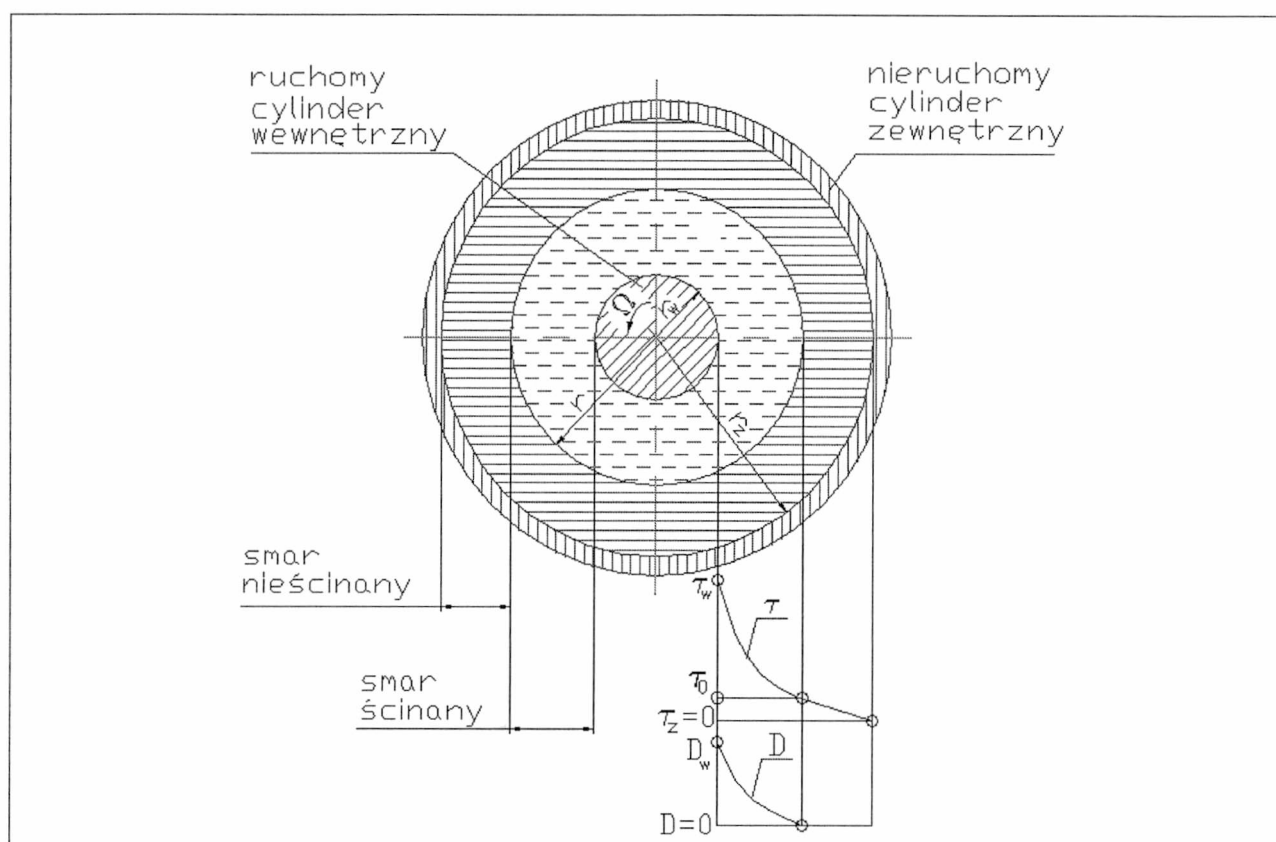
Moment M przyłożony do cylindrycznej warstewki płynu o promieniu r powoduje pojawienie się naprężenia stycznego τ wyrażonego równaniem [48]:

$$\tau = \frac{M}{2\pi H r^2} \quad (4.9)$$

W celu wyznaczenia wartości gradientu prędkości ścinania D należy posłużyć się równaniem 4.10 [48]:

$$D = \frac{d\omega}{dr} = \frac{2\Omega}{r^3 \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right)} \quad (4.10)$$

Schemat rozkładu prędkości i naprężeń w reometrze rotacyjnym przedstawiono na rysunku 4.3. Warstwa smaru ścinanego znajduje się w pobliżu ścianki obracającego się cylindra.



Rys. 4.3. Schemat rozkładu prędkości i naprężeń w badanej cieczy nienewtonowskiej podczas jej ścinania w reometrze o dwóch współosiowych cylindrach (typu Couette'a).

4.2.2. Układ stożek - płytki.

Układ stożek – płytki (rysunek 4.4) składa się z odwróconego stożka (1) i z płaskiej poziomej płytki (2). Stożek jest współosiowy z płytką, a promień jego podstawy jest równy R . Kąt φ pomiędzy powierzchnią płytki i powierzchnią boczną stożka jest bardzo mały (najmniejszy kąt w przyrządach tego typu wynosi $0,3^\circ$), co ze względów graficznych nie zostało uwzględnione na rysunku 4.4. Płyn badany (3) znajduje się w szczelinie pomiędzy płytką a stożkiem, który wiruje z prędkością kątową Ω [48].

W reometrze typu stożek – płytki (w przeciwieństwie do reometru o dwóch współosiowych cylindrach) gradient prędkości ścinania D jest stały w całym zakresie promienia r ($0 < r \leq R$) [48], a jego wartość wyznacza się z zależności:

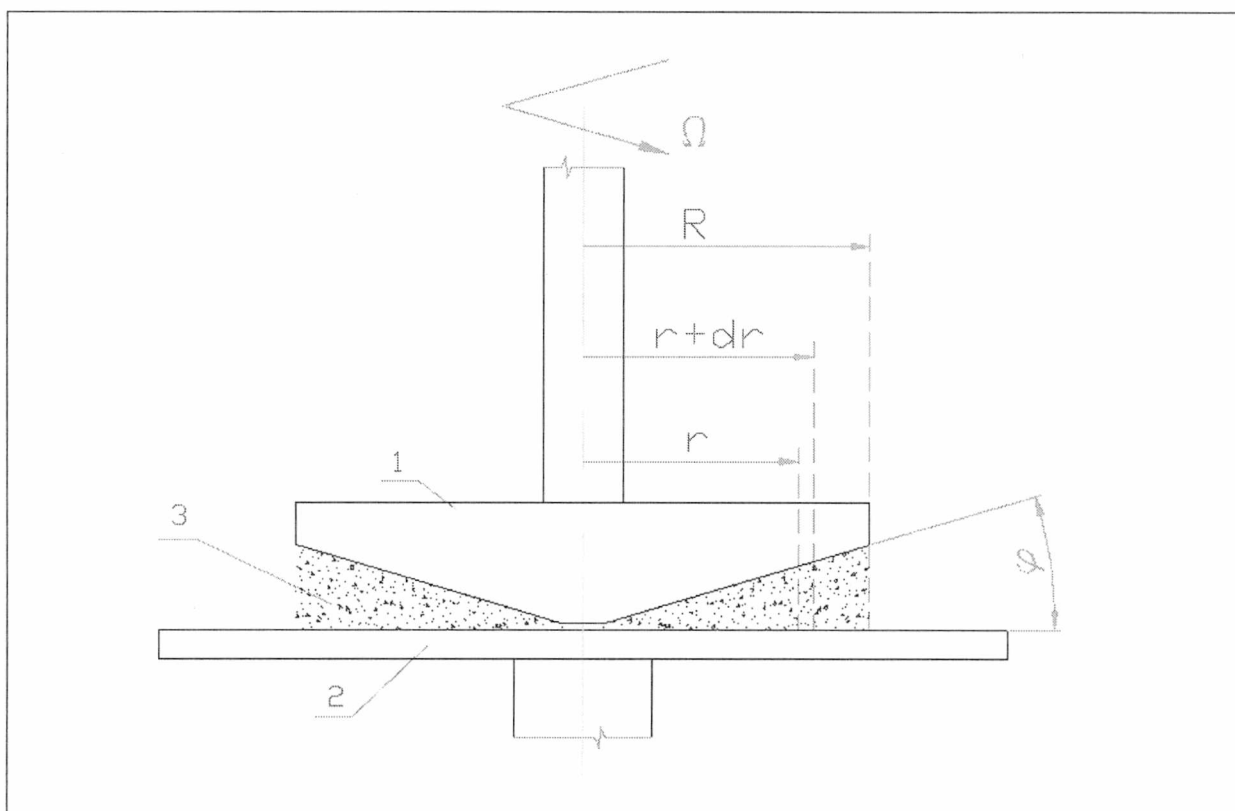
$$D = \frac{2\pi n}{\varphi} \quad (4.11)$$

n - prędkość obrotowa stożka.

Wartość momentu skręcającego M wyznacza się podczas pomiaru i na tej podstawie otrzymuje się wartość naprężeń stycznych obliczając ją z zależności [48]:

$$\tau_r = \frac{3 M}{2 \pi R^3} \quad (4.12)$$

Należy także zwrócić uwagę na fakt, że w urządzeniach tego typu stożek nie styka się swoim wierzchołkiem z powierzchnią płytki. Stożek jest nieznacznie ścięty dzięki czemu w osi stożka i płytki jest bardzo mała szczelina, co zostało uwzględnione na rysunku 4.4.



Rys. 4.4. Schemat układu stożek – płytka. 1 – stożek, 2 – płytka, 3 – badany płyn [48].

4.3. Wpływ smaru z przestrzeni zawartej pomiędzy dwiema równoległe zbliżającymi się do siebie płytkami.

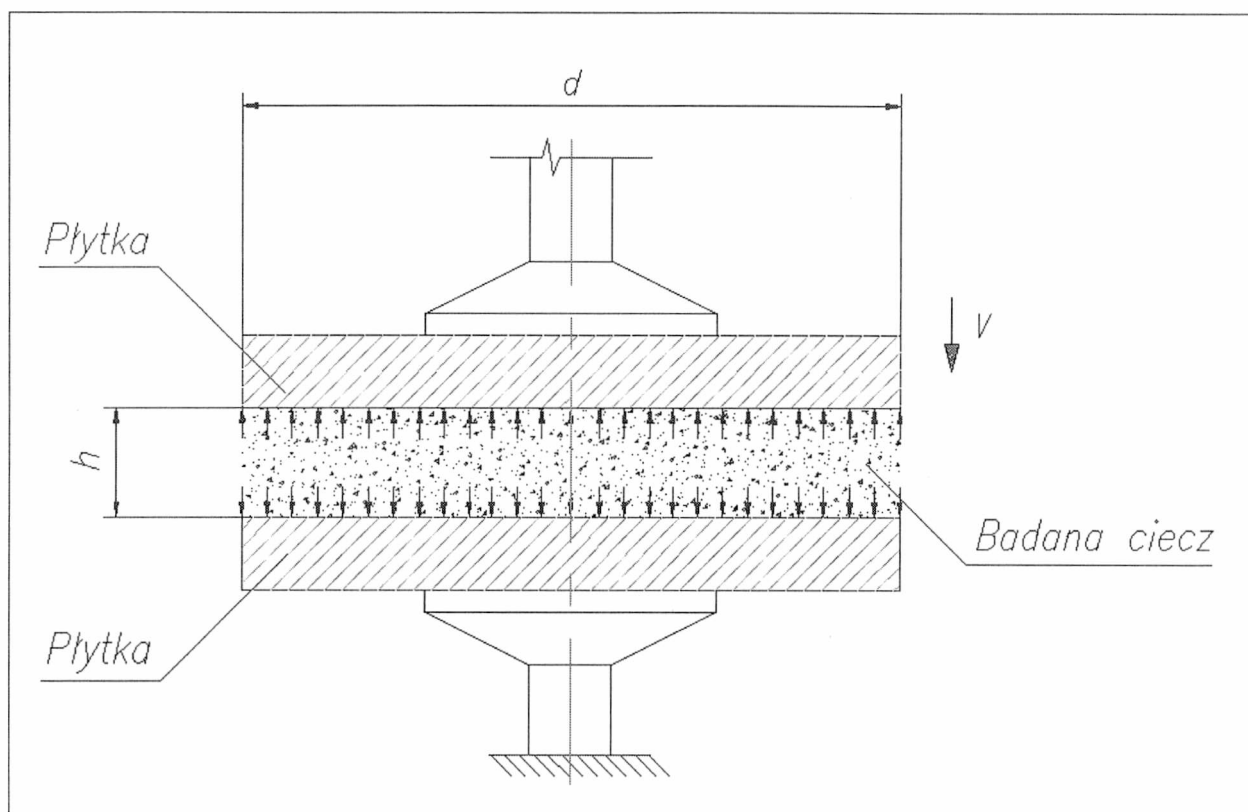
Schemat układu do badania zmian wartości nacisku podczas wyciskania cieczy z przestrzeni zawartej pomiędzy dwiema płytkami przedstawiono na rysunku 4.5, a wzorem podstawowym, który w tym procesie opisuje zmianę wartości siły oporu F jest tzw. równanie Reynoldsa [58]:

$$F = \frac{3\pi\eta d^4}{32h^3} * V \quad (4.13)$$

gdzie:

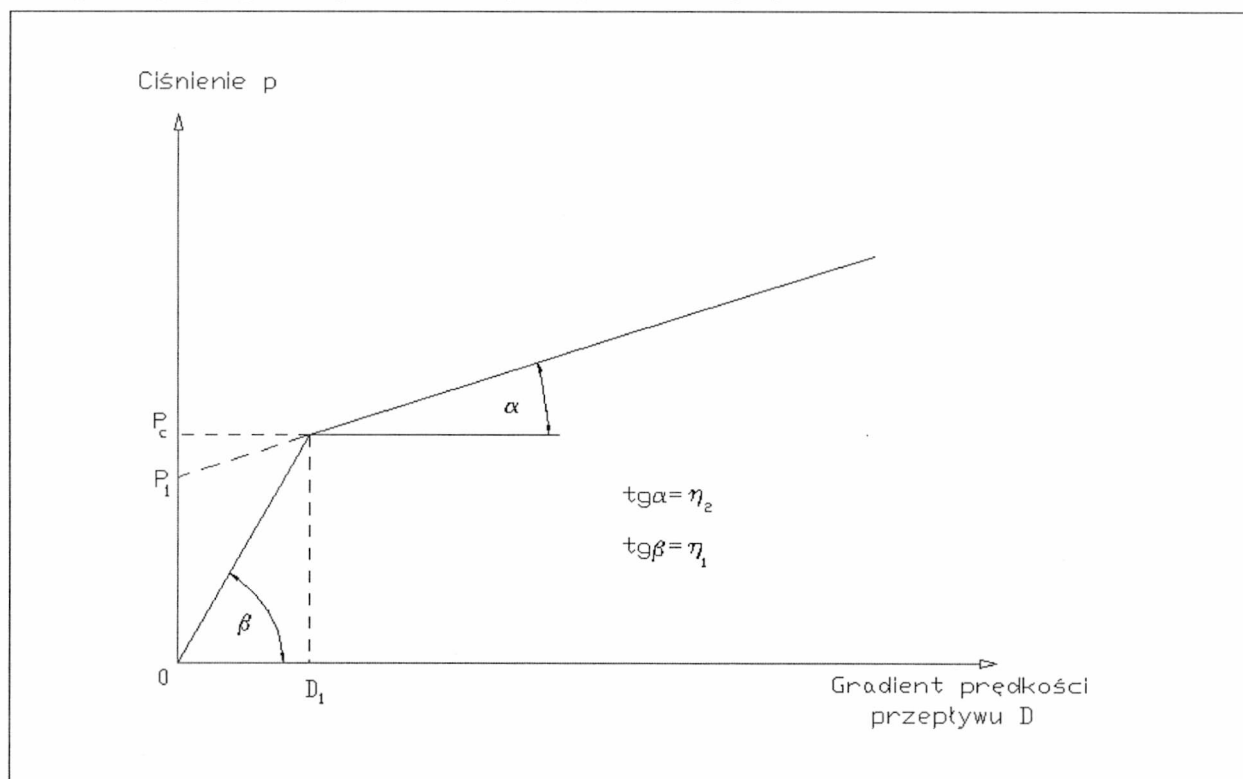
- η - lepkość dynamiczna cieczy
- d - średnica płytek pomiędzy, którymi ciecz jest ściskana
- v - prędkość zbliżania płytek
- h - wysokość szczeliny

Według Fuqian'a [36] dla cieczy nienewtonowskiej opisanej modelem reologicznym Herschel - Bulkley'a wpływ cieczy ściskanej w przestrzeni pomiędzy dwiema płytkami zaczyna się w momencie, gdy ciśnienie w tej cieczy przekracza wartość $p_1 = 2\tau_0/\sqrt{3}$.



Rys. 4.5. Schemat układu do badania zmian wartości siły reakcji podczas ściskania cieczy w przestrzeni pomiędzy dwiema płytkami.

Według Fuqian'a po przekroczeniu wartości ciśnienia krytycznego p_c pojawia się tzw. efekt podwójnej lepkości przedstawiony na rysunku 4.6 [36]:



Rys. 4.6. Zależność zastosowanej wartości siły, jaką działa się na ciecz wyciskaną pomiędzy dwóch równoległe zbliżających się do siebie płytek (tzw. efekt podwójnej lepkości) [36].

Wartość ciśnienia krytycznego p_c można wyznaczyć z zależności 4.14 [36].

$$p_c = \frac{F}{\pi r^2(t)} = \frac{2\eta_1\tau_0}{\sqrt{3}(\eta_1 - \eta_2)} \quad (4.14)$$

gdzie:

τ_0 - napężenie styczne graniczne

η_1 – lepkość dynamiczna cieczy poniżej wartości ciśnienie krytycznego p_c

η_2 – lepkość dynamiczna cieczy powyżej wartości ciśnienie krytycznego p_c

r – promień płytek

F – siła nacisku płytki górnej na ciecz

Po przekroczeniu wartości ciśnienia krytycznego ciecz ta zachowuje się jak ciecz opisana przez model Bingham'a a wartość jej lepkości jest równa $\tau_0 = \eta_2$. Jak wiadomo w modelu Bingham'a po przekroczeniu wartości napężenia stycznego granicznego τ_0 ciecz badana płynie jak ciecz newtonowska.

Liniiowy opis zachowania się cieczy wyciskanej pomiędzy dwiema płytkami (4.14), który przedstawił Fuqian [36] nie można uznać za całkowicie poprawny. Wszyscy badacze opisujący zmianę wartości siły oporu jaką stawia ściskana ciecz pomiędzy płytkami stwierdzają, że siła ta wzrasta w miarę zmniejszania się wysokości szczeliny, a jej przebieg w funkcji wysokości tej szczeliny jest nieliniowy.

Peleg i współpracownicy [18] proponują zależność opisującą zmianę wartości siły oporu F jaka ma miejsce w czasie ściskania cieczy newtonowskiej pomiędzy dwiema zbliżającymi się do siebie płytkami w postaci:

$$F = 3\pi\eta r^2 (v/h) \quad (4.15)$$

gdzie:

η - lepkość dynamiczna cieczy

r - promień krążków pomiędzy którymi ciecz jest ściskana

v – prędkość zbliżania płytek

h – wysokość szczeliny

W wypadku cieczy nienewtonowskich sprawa jest bardziej skomplikowana. Peleg i współpracownicy ściskali pomiędzy dwiema płytkami wykonanymi z PTFE, przy stałej prędkości zbliżania tych płytek, produkty spożywcze takie jak majonez, musztarda i pasta pomidorowa. Ciecze te są cieczami nienewtonowskimi i pseudoplastycznymi (ciecze, których lepkość podobnie jak smarów plastycznych, maleje ze wzrostem gradientu prędkości ścinania). Bliższy strukturze smarów plastycznych jest majonez. Można go, bowiem opisać jako układ zawierający długie łańcuchy białka rozprowadzone w oleju roślinnym. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że olej roślinny bardzo różni się składem chemicznym od olejów bazowych w smarach plastycznych. Głównym składnikiem oleju spożywczego są nienasycone kwasy tłuszczowe natomiast olej mineralny zawiera głównie węglowodory. Majonez, podobnie jak smary plastyczne jest także układem koloidowym, a dla cieczy tego typu zaproponowano zależność w postaci [18]:

$$F = 3^{(n+1)/2} \pi K r^2 (v/h)^n \quad (4.16)$$

Natomiast dla cieczy spełniających tzw. prawo potęgowe zaproponowano zależność bardziej rozbudowaną [42]:

$$F(h(t)) = \pi r^2 K v^{n+3} \cdot [(2n+1)/n]^n / [(n+3)h(t)^{2n+1}] \quad (4.17)$$

We wzorach 4.16 i 4.17 poszczególne symbole oznaczają:

- K – tzw. „konsystencja cieczy” [Pa*sⁿ]
- r – średnica krążków pomiędzy, którymi ciecz jest ściskana
- v – prędkość zbliżania płytek
- h – wysokość szczeliny
- n – bezwymiarowy współczynnik zależny od rodzaju cieczy

Z zależności 4.16 i 4.17 wynika, że dla cieczy wyciskanej wzrost siły następuje wraz ze wzrostem prędkości zbliżania płytek v i zmniejszania szczeliny h. Wzrost ten zdaniem autorów [42] jest jednostajny i bez lokalnych ekstremów. Autorzy cytowanych prac zarejestrowali właśnie taki kształt krzywych wzrostu siły w miarę zmniejszania się wysokości szczeliny h.

Nie stwierdzili oni zjawisk przyściennych przy końcu procesu ściskania. Fakt ten można wytłumaczyć warunkami, w jakich doświadczenie prowadzono. Zastosowali oni szczelinę stosunkowo wysoką 6 do 8 mm, a prędkości zbliżania płytek wynosiły 5, 10, 15, 20, i 25 mm/min. Są to prędkości zbyt duże, aby zarejestrować subtelne zjawiska przyścienne, których wpływ jest zauważalny dopiero przy wysokości szczeliny ok. 30 μm [25]. Poza tym płytki pomiędzy, którymi ściskano badane cieczы wykonane były z PTFE, a więc materiału niepolarnego, w pobliżu którego warstwa przyścienna nie powstaje.

Autorzy publikacji [18, 42] wprowadzili w zależności (4.17) parametr K zwany konsystencją, wyrażony w jednostce Pa* sⁿ, zależnej od n. Należałoby raczej wprowadzić zależność, która w prosty sposób ujmie lepkość strukturalną cieczy w jednostce klasycznej Pa*s.

Brak też w tych zależnościach naprężenia stycznego granicznego τ₀ mimo, że przebieg krzywych wartości siły w zależności od wysokości szczeliny sugeruje obecność tego naprężenia w badanych cieczach nienewtonowskich (musztarda i majonez) [42]. Na wykresie widać prawie pionowe narastanie siły reakcji w początkowej fazie ściskania, a następnie już ustalony i jednostajny wzrost tej siły.

Dla cieczy opisanych modelami Bingham’a i Herschel – Bulkley’a, czyli dla cieczy posiadających naprężenie styczne graniczne τ₀, Covey i Stanmore zaproponowali zależność następującą [24]:

$$F = \frac{\pi d^3 \tau_0}{12h} \quad (4.18)$$

gdzie:

- τ₀ – naprężenie styczne graniczne
- d – średnice płytek
- h – wysokość szczeliny

Zależność ta jest bardzo uproszczona. Poważnym jej brakiem jest nie uwzględnienie lepkości wyciskanej cieczy. Nie jest to jedyne równanie posiadające tę wadę. W zależności 4.19, podanej przez Adamsa [1] również nie uwzględniona została lepkość cieczy. Równanie

to opisuje wzrost siły w cieczy, która spełnia równanie Herschel – Bulkley’a ściskanej pomiędzy dwoma krążkami:

$$F = \frac{\pi d^2 \sigma_0}{4} \cdot \left(1 + \frac{\tau_0 d}{3h\sigma_0}\right) \quad (4.19)$$

gdzie obok oznaczeń podanych poprzednio:

τ_0 - naprężenie styczne graniczne

d – średnice krążków

$$\sigma_0 = \tau_0 \sqrt{3}$$

h – wysokość szczeliny

Sherwood i Durban analizując wyciskanie cieczy nienewtonowskiej spełniającej prawo potęgowe zaproponowali zależność następującą [71, 72]:

$$F = \frac{\pi d^3 m \tau_0}{12h} + \frac{\sqrt{3} \pi d^2 \tau_0}{8} + (\sqrt{1 - m^2} + m^{-1} \cdot \arcsin m) \quad (4.20)$$

gdzie:

τ_0 - naprężenie styczne graniczne

d – średnice krążków

h – wysokość szczeliny

m - bezwymiarowy parametr opisujący udział objętościowy

tzw. frakcji stałej wchodzącej w skład cieczy

Lepkość została w tej zależności ujęta pośrednio wchodząc w skład współczynnika m . Dla określenia wartości siły podczas ściskania cieczy nienewtonowskiej opisanej modelem Bingham’a, zdaniem autorów pracy [71] wystarczy tylko pierwszy człon zależności 4.20 czyli:

$$F = \frac{\pi d^3 m \tau_0}{12h} \quad (4.21)$$

Natomiast dla cieczy nienewtonowskiej opisanej modelem Herschel – Bulkley’a siłę potrzebną do wyciśnięcia tej cieczy wylicza się z zależności 4.22:

$$F = \frac{\sqrt{3} \pi d^2 \tau_0}{4} \cdot \left(1 + \frac{md}{3^{3/2} h}\right) \quad (4.22)$$

Zależność 4.22 opisuje cieczy, których właściwości reologiczne są najbardziej zbliżone do właściwości smarów plastycznych. Należy tutaj zwrócić uwagę, że wartość siły F jest zależna liniowo od udziału objętościowego zagęszczacza wyrażonej jako parametr m .

Autorzy pracy [71, 72] podjęli też próbę wyznaczenia wartości opisującej zmianę wartości naprężeń stycznych jaki występują w cieczy podczas jej ściskania pomiędzy dwiema zbliżającymi się do siebie płytkami. Zdaniem autora niniejszej pracy zależność ta nie jest zadowalająca ponieważ autorzy [72] zakładając osiowo symetryczny rozptyw cieczy przyjęli także stałą wartość gradientu prędkości ścinania w cieczy ściskanej. Jednak w wypadku rozptywu osiowo - symetrycznego wartość prędkości przepływu cieczy narasta od wartości $v = 0$ w osi danego układu aż do wartości maksymalnej w miejscu wypływu cieczy z

przestrzeni pomiędzy płytkami. Jeżeli wartość prędkości wypływu v nie jest stała w zależności od wartości średnicy płytek to i wartość gradientu prędkości ścinania nie jest stała. W takim wypadku zależność opisującą zmianę wartości naprężeń stycznych podaną przez autorów [72] należy uznać za wartość średnią dla tych naprężeń.

Po analizie literatury dotyczącej wypływu cieczy w wyniku wyciskania pomiędzy równoległe zbliżającymi się względem siebie płytkami, można sformułować następujące wnioski:

1. Większość zależności proponowanych do opisu tzw. „squeeze film” mają braki w postaci nie uwzględnienia albo wartości naprężenia stycznego granicznego, albo lepkości cieczy.
2. Modele te nie uwzględniają także efektów przyściennych, co jest wynikiem warunków w jakich przeprowadzono dane eksperymenty. Badania w większości prac prowadzone były dla dużych prędkości zbliżania się płytek, co nie pozwoliło w wielu doświadczeniach na zaobserwowanie efektów przyściennych
3. Zależności przedstawione przez badaczy wskazują wzrost wartości siły oporu, jaką stawia wyciskana ciecz w miarę zmniejszania się wysokości szczeliny, co jest zgodne z doświadczeniem.

5. Teza i cele pracy.

W literaturze dotyczącej środków smarowych można wyodrębnić trzy nurty badań: tribologiczny, reologiczny i ogólnie-chemiczny. Analizując dostępną literaturę, która dotyczy zjawisk występujących na styku smar plastyczny z materiałem powierzchni ścianki nie znalazłem pracy, która w sposób kompleksowy wyjaśniałaby mechanizm powstawania warstwy przyściennej w smarach plastycznych. Dlatego w celu dokładniejszego opisanie zjawisk zachodzących podczas przepływu smarów plastycznych postanowiłem zbadać zjawisko powstawania warstwy przyściennej na styku smaru plastycznego z powierzchnią ścianki.

Biorąc pod uwagę indywidualne właściwości fizykochemiczne smarów plastycznych i materiałów powierzchni ścianki stawiam tezę, że:

W obszarze styku smaru plastycznego z powierzchnią ścianki tworzy się warstwa przyścienna, a jej właściwości zależne są rodzaju materiału tej ścianki i rodzaju smaru.

Tezę tę pragnę udowodnić poprzez analizę teoretyczną oraz badania eksperymentalne.

Celem analizy teoretycznej jest modyfikacja i uściślenie podawanego w literaturze modelu budowy warstwy przyściennej. Za pojawienie się tej warstwy w smarze odpowiedzialne jest oddziaływanie dipolowe i dlatego celem pracy jest wykazanie, że warstwa przyścienna w smarze powstaje w wyniku przyciągania do powierzchni metalowej dipolowych cząstek zagęszczacza i dodatków.

Celem badań eksperymentalnych jest doświadczalne potwierdzenie przedstawionych w analizie teoretycznej mechanizmów powstawania warstwy przyściennej oraz zaproponowanie modyfikacji modelu budowy tej warstwy. Oprócz tego zostaną przeprowadzone pomiary naprężeń stycznych w smarach na specjalnie zbudowanych i przystosowanych dodatkowych urządzeniach badawczych. Celem tych badań jest wykazanie doświadczalne wpływu rodzaju smaru i materiału ścianki na kształtowanie się warstwy przyściennej w smarach plastycznych.

Celem poznawczym pracy jest bardziej kompleksowe wyjaśnienie mechanizmu powstawania warstwy przyściennej w smarach plastycznych, a także próba pogrupowania materiałów na takie, przy których warstwa przyścienna jest wytwarzana i na takie, przy których warstwa ta nie powstaje.

Celem użytkowym pracy jest określenie wpływu rodzaju smaru i materiału ścianki przewodów smarowych na opory przepływu smaru w tych przewodach oraz wskazanie materiałów do budowy takich przewodów, w których opory przepływu smarów są najniższe dla różnych warunków tego przepływu.

6. Analiza teoretyczna zjawisk zachodzących w warstwie przyściennej smaru plastycznego.

6.1. Oddziaływanie smaru plastycznego z powierzchnią elementu układu smarowniczego.

W badaniach dotychczas opublikowanych na temat zjawisk zachodzących na styku smaru plastycznego ze ścianką elementu układu smarowniczego [13, 25, 26, 27, 77, 85, 86] nie zwrócono uwagi na oddziaływanie pomiędzy cząstkami dipolowymi w smarze a ścianką metalową. Zdaniem autora oddziaływanie to ma znaczenie zasadnicze w powstawaniu warstwy przyściennej. Zjawisko to próbowano wyjaśnić w oparciu o aktywność i energię powierzchniową [27], co jest dosyć szerokim pojęciem.

Energia powierzchniowa wg Sonntag'a [75] stanowi w cieczach polarnych sumę energii dyspersyjnej (energia Londona), energii Debye'a i energii Kessoma

- energia dyspersyjna Londona wyraża się tym, że siły dyspersyjne pomiędzy cząstkami obojętnymi można sprowadzić do fluktuacji ładunków związanych z ruchem elektronów. W efekcie tych fluktuacji elektronowych powstaje dipol zmienny w czasie. Zjawisko to może mieć wpływ na powstawanie warstwy przyściennej, ale dipol taki jest zmienny w czasie i nietrwały.
- energia Debye'a jest energią, która ujawnia się po wprowadzeniu cząstki w pole elektryczne, a taka sytuacja nie występuje w czasie przepływu smarów plastycznych.

Dwa powyżej opisane rodzaje energii nie będą odgrywały zbyt dużej roli w powstawaniu warstwy przyściennej. Na uwagę szczególną zasługuje jednak energia Kessoma.

6.1.1. Energia Kessoma i wpływ oddziaływania dipolowego na powstawanie warstwy przyściennej

Sole wyższych kwasów tłuszczowych pełniące rolę zagęszczaczy mają budowę łańcuchową. Składają się one z łańcuchów węglowodorowych (z liczbą atomów węgla do 17) zakończonych kwasową grupą karboksylową $-\text{COOH}^{-1}$, która posiada przyłączony jon metalu. Jeżeli w danym związku chemicznym, środek ciężkości ładunków dodatnich nie pokrywa się ze środkiem ciężkości ładunków ujemnych to mamy do czynienia z dipolem. Dipol może przyciągać lub odpychać inne dipole. Takimi dipolami są też sole wyższych kwasów tłuszczowych pełniące rolę zagęszczaczy w smarach plastycznych.

W wypadku dwóch cząstek A i B, które wskutek ruchu cieplnego obracają się względem siebie powinna wystąpić kompensacja przyciągania i odpychania. W rzeczywistości przyciąganie przeważa, ponieważ orientacje z minimum potencjału są uprzywilejowane. Średnia energia oddziaływania określona jest według Kessoma wzorem [75]:

$$V_K' = -\frac{2}{3} * \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{r^6 kT (4\pi\epsilon_0)^2} \quad (6.1)$$

gdzie:

μ – moment dipolowy cząsteczki [$\text{Q}\cdot\text{m}$]
 r – odległość pomiędzy cząsteczkami [m]
 ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni ($=8,859\cdot 10^{-12} \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)
 kT – energia cieplna, przy czym k – stała Boltzmanna ($k = 1,385\cdot 10^{-22} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$),
 natomiast T – temperatura [$^{\circ}\text{K}$]

Cząstki dipolowe przyciągają się nawzajem, a więc cząstka wykazująca właściwości dipolowe jest przyciągana także przez ściankę metalową np. przewodu smarowego. Metale mają budowę krystaliczną składającą z jonów metali o ładunku dodatnim, tworzących wiązania siatki krystalicznej i elektronów, które przemieszczają się swobodnie w obrębie takiej struktury. Jony metali tworzą centra aktywne, które przyciągają cząstki dipolowe do powierzchni ścianek metalowych. Przejawia się to znacznie większą wartością energii powierzchniowej dla metali aniżeli dla tworzyw sztucznych. W wypadku tworzyw sztucznych wartość tej energii nie przekracza 50 mJ/m^2 [60, 66, 90]. Wartości energii powierzchniowej dla różnych materiałów wyznaczonych z kąta zwilżania przedstawia tabela 6.1.

Tabela 6.1. Wartości energii powierzchniowej dla różnych materiałów [60, 66, 90].

Lp.	Rodzaj materiału	Energia powierzchniowa [mJ/m^2]
1	Polichlorek winylu PVC	41,5
2	Polietylen PE	30,3
3	Poliizobutylen	25
5	PTFE	20,0
6	Polimetakrylan metylu PMMA	41,9
7	Poliamid PA 6,6	47,5
8	Miedź	1120 (w atmosferze H_2)
9	Żelazo	936 (w atmosferze H_2)
10	Aluminium	830 (w powietrzu)

Wyższa wartość energii powierzchniowej dla metali sprzyja powstawaniu na powierzchniach metalowych warstwy przyściennej składającej się z zaadsorbowanych łańcuchów mydeł (zagęszczaczy), a także innych cząstek dipolowych w smarze (np. dodatki czy produkty utlenienia oleju bazowego). Wszystkie produkty, które wchodzi w skład warstwy przyściennej są „wyciągnięte” z masy smaru, która znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie polarnej ścianki [25, 26, 27]. Powoduje to, iż ze strefą powierzchniową od strony smaru, sąsiaduje strefa zubożona, która posiada więcej oleju bazowego, a mniej zagęszczacza aniżeli smar znajdujący się w większej odległości od ścianki. Lepkość strukturalna i naprężenie styczne graniczne w smarze maleje wraz ze spadkiem stężenia zagęszczacza [25, 33, 54]. Dla małych wartości gradientów prędkości ścinania warstwa przyścienna nie jest zrywana z powierzchni, na której powstała. Cząsteczki w ten sposób zaadsorbowane pokrywają powierzchnię ścianki metalowej, np. cylindra reometru lub przewodu smarnego, natomiast sąsiedztwo strefy zubożonej o mniejszej lepkości strukturalnej powoduje mniejsze opory przepływu [7, 25, 27]. Strefa powierzchniowa dla małych gradientów prędkości ścinania, izoluje ściankę przewodu, za pośrednictwem strefy zubożonej, od smaru. W obszarze strefy zubożonej podczas przepływu smaru ma miejsce poślizg, który powoduje obniżenie oporów przepływu tego smaru w pobliżu ścianki. Obie te strefy razem tworzą **warstwę przyścienną**.

Warstwa przyścienna powstaje przede wszystkim na powierzchni metalowej natomiast w zasadzie nie powstaje na powierzchni ścianki wykonanej z tworzywa sztucznego, ponieważ cząstki organicznych monomerów nie są dipolami, a zatem na takiej powierzchni centra

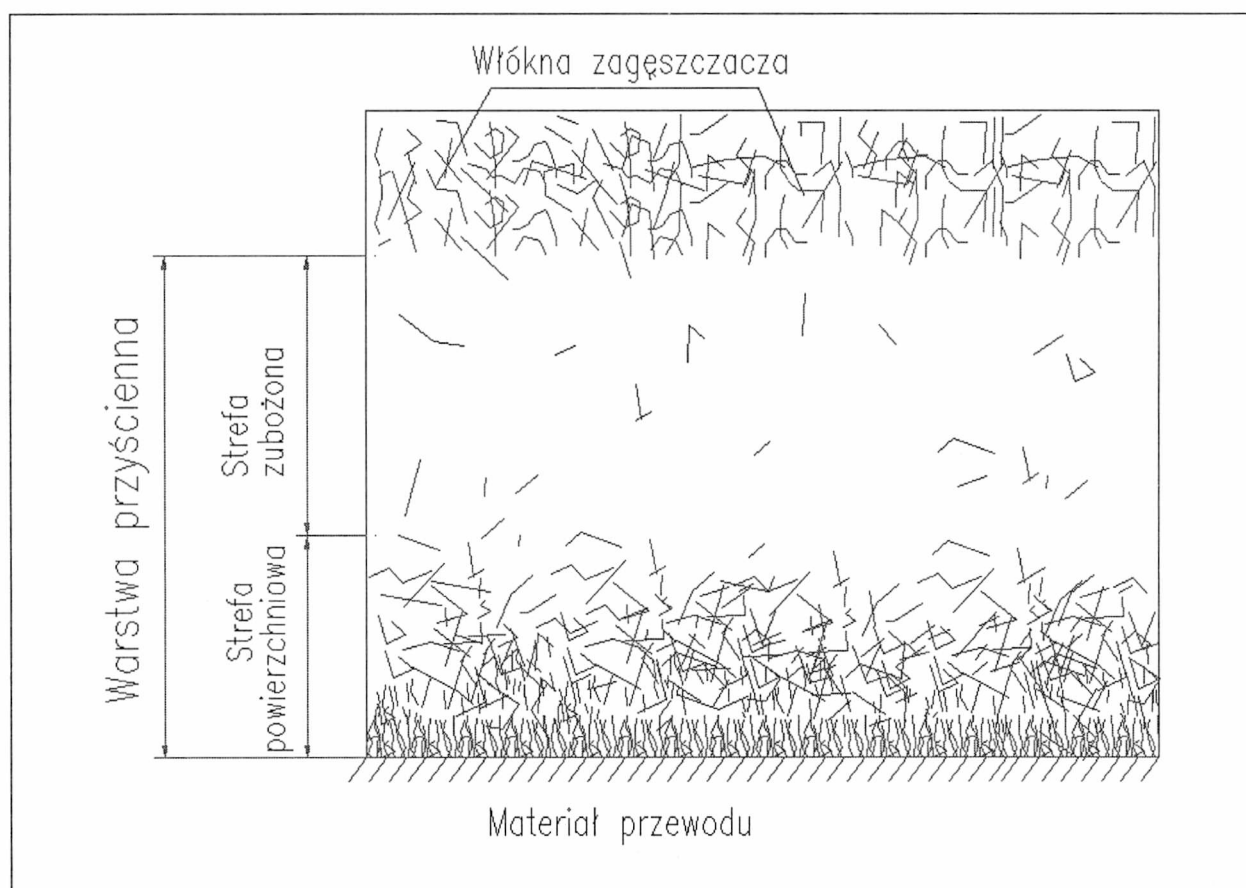
aktywne nie powstają. Wpływ na to ma energia powierzchniowa, która dla tworzyw sztucznych jest ok. 50 – krotnie mniejsza aniżeli dla metali.

W literaturze wcześniejszej na ten temat [25, 27] używa się innego nazewnictwa a mianowicie jako warstwę przyścienną określa się obszar, który w niniejszej pracy nazwany jest strefą zubożoną.

6.1.2. Opis warstwy przyściennej.

Analiza teoretyczna dotychczasowych badań literaturowych pozwala autorowi niniejszej pracy sporządzić opis warstwy przyściennej, która składa się z dwóch stref. Pierwsza strefa jest strefą powierzchniową składającą się z zaadsorbowanych na powierzchni metalowej cząstek zagęszczacza i innych związków polarnych dodanych do smaru. Drugą strefą jest tzw. strefa zubożona, gdyż w wyniku wyciągnięcia cząstek polarnych z masy smaru w pewnej odległości od ścianki powstaje strefa o mniejszym stężeniu zagęszczacza i innych znajdujących się w smarze związków. W wyniku obniżonej zawartości zagęszczacza i dodatków strefa ta jest obszarem o obniżonej lepkości, co powoduje, że podczas przepływu smaru ma miejsce poślizg odpowiedzialny za zmniejszenie oporów przepływu tego smaru.

Budowę warstwy przyściennej przedstawiono schematycznie na rysunku 6.1.



Rys. 6.1. Schemat budowy warstwy przyściennej wg autora niniejszej pracy (układ statyczny).

Uwagi te, oraz wyniki pracy opublikowane w [25, 26, 27, 85, 84] stały się podstawą do podjęcia badań nad wpływem rodzaju materiału ścianki elementu układu smarowniczego i innych czynników na kształtowanie się warstwy przyściennej w smarach plastycznych.

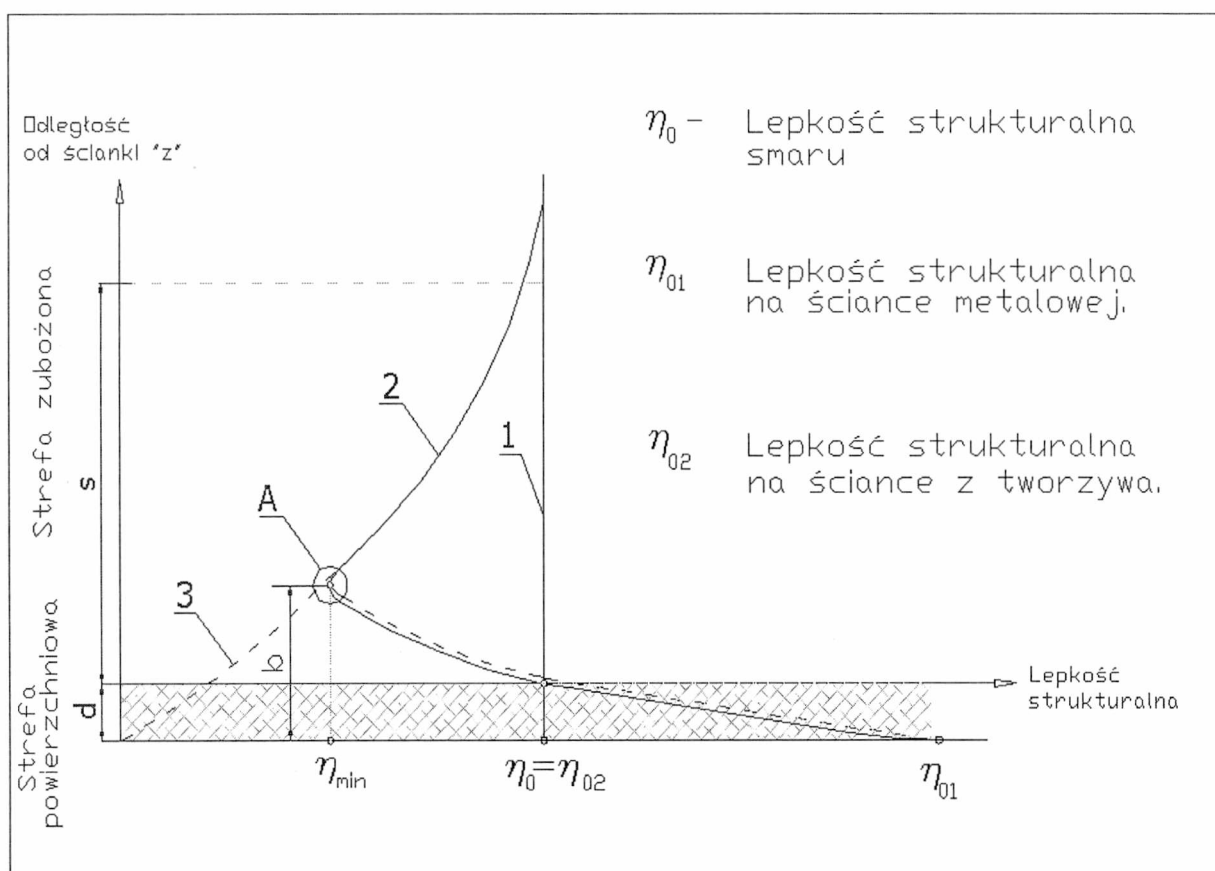
6.2. Model reologiczny warstwy przyściennej smaru plastycznego.

Z przeprowadzonych dotychczas badań oraz z analizy literatury wynika, że na powierzchni styku ścianki polarnej ze smarem plastycznym wytwarza się warstwa przyścienna. Zależność Czarnego i Moes'a [32], która pozwala wyznaczyć wartość lepkości strukturalnej η w warstwie przyściennej smaru plastycznego została przedstawiona w rozdziale 3 (zależność 3.1).

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że w pracach [24, 25] użyto innego nazewnictwa aniżeli to, które użyto w niniejszej pracy. Autor niniejszej pracy wprowadza nazwę strefa zubożona dla obszaru, który w pracach [24, 25] (jak i w równaniu 3.1), nazywany jest warstwa przyścienna, natomiast warstwa powierzchniowa w równaniu 6.2 w niniejszej pracy nazywana jest strefą powierzchniową.

Na podstawie analizy przeprowadzonej w niniejszej pracy można stwierdzić, że w strefie powierzchniowej znajduje się zagęszczenie cząstek mydła, które zostały wyciągnięte z masy smaru, co powoduje wzrost wartości naprężeń stycznych i lepkości strukturalnej smaru w tej strefie. Zatem model powyżej przedstawiony wymaga uzupełnienia.

Zdaniem autora niniejszej pracy lepkość strukturalna w bezpośredniej bliskości ścianki będzie wzrastać tak jak widać to na rysunku 6.2. Model ten zawiera w sobie także przebieg wartości lepkości strukturalnej wyrażonej równaniem 3.1, które obowiązuje w warstwie przyściennej do punktu b. W punkcie tym lepkość strukturalna osiąga wartość minimalną (rysunek 6.2) a następnie wzrasta według wykładniczej zależności 6.7.



Rys. 6.2. Przybliżony przebieg zmian wartości lepkości strukturalnej dla smaru w warstwie przyściennej. 1 – zmiana wartości lepkości strukturalnej w pobliżu ścianki wykonanej z tworzywa sztucznego, 2 – teoretyczna zmiana wartości lepkości strukturalnej w pobliżu ścianki metalowej, 3 – przebieg hipotetyczny lepkości strukturalnej wg Czarnego i Moes'a [32], 4 – zmiana wartości lepkości strukturalnej na podstawie równania 6.12.

Obszar oznaczony literką A można nazwać obszarem rozmytym, w którym obowiązują oba modele i ten opisany równaniem 3.1 jak i zależność wprowadzona przez autora niniejszej pracy czyli równanie 6.7. Należy także stwierdzić, iż nie jest wiadome czy w obszarze A mamy klasyczne ekstremum (minimum) czy punkt osobliwy. Kwestii tej jak i rozmiarów obszaru A nie rozstrzygano ponieważ wykraczało to poza zakres pracy.

Wartość minimalną lepkości strukturalnej $\eta_{\min}$ wyznaczono w przybliżeniu na podstawie badań opisanych w rozdziale 10, podczas których ściskano smar pomiędzy dwoma krążkami. Wartość ta odpowiadająca punktowi b leży w obszarze największego rozrzedzenia smaru i w wypadku smaru Unilit ŁT4-EP1 stykającego się z powierzchnią miedzianą znajduje się w odległości $b \cong 27 \mu\text{m}$ od powierzchni tej ścianki. W miarę zbliżania się do powierzchni ścianki wartość lepkości strukturalnej w smarze wzrasta. W odległości b od powierzchni ścianki zarejestrowano minimalną wartość lepkości strukturalnej $\eta_{\min}$, która w modelu Czarnego Moes'a nazywana jest η_w . Wartość tę można wyznaczyć w przybliżeniu z następującej zależności:

$$\eta_{\min} = \eta_0 (1 - W_r) \quad (6.3)$$

gdzie:

W_r – jest współczynnikiem rozrzedzenia smaru.

Współczynnik rozrzedzenia jest zależny od rodzaju zgęszczacza smaru i materiału ścianki. W wypadku smaru litowego Unilit ŁT4-EP1 kontaktującego się ze ścianką wykonaną z miedzi wynosi on w przybliżeniu $W_r \cong 0,45$ i został oszacowany na podstawie wyników badań smaru ściskanego pomiędzy dwiema płytkami. Z rysunku 10.3 (rozdział 10) wynika bowiem, że spadek wartości nacisku wynosi ok. 45%.

W wypadku, gdy smar Unilit ŁT4-EP1 styka się z powierzchnią ścianki miedzianej wartość $\eta_{\min}$ zarejestrowano na odległości b, która jest równa w przybliżeniu ok. $27 \mu\text{m}$. Należy też zwrócić uwagę na fakt, że podczas pomiarów naprężeń w reometrze rotacyjnym w zakresie małych gradientów prędkości ścinania rejestrowano naprężenia dla wartości lepkości bardzo bliskich $\eta_{\min}$. Gdy do zależności (6.2) wstawimy wartości: $z = b = 27 \mu\text{m}$ i $d = 15 \mu\text{m}$ $s = 50 \mu\text{m}$, które dla smaru Unilit w kontakcie z powierzchnią miedzianą uzyskano z pomiarów opisanych w rozdziale 10, wtedy otrzymuje się:

$$\eta \cong \eta_{\min} = \eta_0 (1 - 0,432)$$

Wartość ta jest zgodna z wynikami pomiarów, które przeprowadzono na reometrze, co jest widoczne na rysunku 9.4 (rozdział 9). W zakresie małych gradientów prędkości ścinania wartości naprężeń stycznych i lepkości strukturalnej w pobliżu ścianek metalowych są o ok. 45 % niższe aniżeli w pobliżu ścianek wykonanych z tworzyw, czyli tam gdzie warstwa przyścienna nie powstaje. W pobliżu ścianek wykonanych z tworzyw sztucznych wartość lepkości strukturalnej przyjęto jako $\eta_{02} = \eta_0$.

Należy jednak zaznaczyć, że zdaniem autora niniejszej pracy wartość naprężeń stycznych i lepkości strukturalnej w pobliżu ścianki wykonanej z tworzywa sztucznego jest jednak niższa aniżeli wartość naprężenia stycznego granicznego τ_0 i lepkości η_0 w smarze. Spowodowane jest to faktem, że nigdy nie ma takiej sytuacji, aby nie zachodziło oddziaływanie pomiędzy smarem a ścianką przewodu. Potwierdzeniem tego jest zachowanie się smarów litowych i aluminiowego Aliten EP-1 w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE (podrozdział 9.3).

6.3. Model opisujący zmianę wartości lepkości strukturalnej w strefie powierzchniowej smaru plastycznego

Jak wynika z badań prowadzonych nad zawiesinami ich lepkość strukturalna zależy od udziału objętościowego zagęszczacza i lepkości rozpuszczalnika. Pierwszą zależność opisującą lepkość strukturalną zawiesiny została podana przez Einsteina w postaci następującej [35]:

$$\eta_s = (1 - m)^{-2,5}] * \eta_{ol} \quad (6.4)$$

gdzie:

η_{ol} = lepkość oleju bazowego.

m = objętościowy udział zagęszczacza

Zależność 6.4 opisuje zawiesinę, w której cząstki zagęszczacza znajdują się w postaci kulek i nie oddziałują pomiędzy sobą fizykochemicznie.

Rozwinięciem zależności Einsteina jest równanie 6.5 zaproponowane przez Thomasa [80]. Jest to zależność, która w sposób przybliżony pozwala określić wartość lepkości dla cieczy koloidowych o właściwościach nienewtonowskich, czyli także dla smarów plastycznych [80]:

$$\eta_T = [1 + 2.5m + 10.05m^2 + Ae^{Bm}] * \eta_{ol} \quad (6.5)$$

Stałe A i B zostały wyznaczone przez Thomasa i wynoszą: $A = 0,00273$ i $B = 16.6$ [80].

Równanie to jest zależnością przybliżoną i nie uwzględnia wzajemnego oddziaływania cząstek pomiędzy sobą. Dlatego w celu określenia wartości lepkości strukturalnej w smarach plastycznych potrzebne są współczynniki poprawkowe. Współczynniki te można uzyskać poprzez wyznaczenie wartości lepkości strukturalnej w smarach posługując się modelem Czarnego – Moes'a (2.8) [24, 25, 32] i porównując wynik z wartością tej lepkości uzyskaną za pomocą zależności Thomasa [80].

$$K = \frac{\eta_{CM}}{\eta_T} \quad (6.6)$$

gdzie:

η_{CM} – lepkość z zależności Czarnego – Moes'a

η_T – lepkość z zależności Thomasa

Wartości obu lepkości oraz współczynniki poprawkowe K zawiera tabela 6.2 i widać z niej, że wartości tych współczynników dla danego rodzaju zagęszczacza w smarze są do siebie zbliżone.

Współczynnik K ma wartość najwyższą dla smarów litowych, gdzie oddziaływanie dipolowe pomiędzy składnikami smaru jest największe, a w smarze bentonitowym, którego zagęszczacz jest niepolarny, wynosi on ok. 1. Można zatem przyjąć średnie wartości współczynnika K dla danego rodzaju smarów widoczne w tabeli 6.2 jako $K_{\text{śr}}$.

Tabela 6.2. Wartości lepkości i współczynniki poprawkowe K dla wybranych smarów plastycznych.

Lp.	Nazwa smaru	Rodzaj zagęszczacza i jego stężenie	η_{CM} [Pa*s]	η_T [Pa*s]	K	K_{sr}
1	Unilit ŁT4-EP1	Litowy kompleksowy (9,7%)	0,415	0,1127	3,68	3,75
2	Smar litowy bez dodatków	Litowy prosty (7,5%)	0,5758	0,1512	3,808	3,75
3	CSW-1	Wapniowy prosty (16,2%)	0,4	0,1645	2,43	2,45
4	STP	Wapniowy prosty (16,2%)	0,405	0,1645	2,46	2,45
5	Bentor - 2	Bentonitowy (7,6%)	0,315	0,369	0,853	1
6	Smar bentonitowy bez dodatków)	Bentonitowy (11%)	0,866	0,8055	1,075	1

W celu wyznaczenia przebiegu zmian wartości lepkości strukturalnej w strefie powierzchniowej η_{sp} (rysunek 6.2) należy założyć rozkład cząstek zagęszczacza w tej strefie.

Problemem najbardziej zbliżonym do zagadnienia z jakim mamy tutaj do czynienia jest tzw. oddziaływanie jonów w pobliżu naładowanej powierzchni elektrycznej zwany także podwójną warstwą elektryczną. Chodzi o wyznaczenie zmiany stężenia jonów w roztworze na granicy faz w funkcji potencjału elektrycznego i odległości od tej granicy. W warstwie tej przyjmuje się wykładniczy rozkład stężenia jonów i jest on opisany przez równanie Boltzmana [75]. W wypadku oddziaływania dipoli z powierzchnią ścianki metalowej powszechnie przyjmuje się, że oś dipola jest zorientowana prostopadle do powierzchni, a energia oddziaływania dipoli maleje wykładniczo ze wzrostem odległości cząstek od tej powierzchni [75]. Dlatego autor niniejszej pracy przyjmuje wykładniczy wzrost stężenia cząstek zagęszczacza i lepkości strukturalnej [26] w strefie powierzchniowej, w miarę zbliżania się do powierzchni ścianki. W takim wypadku autor przyjmuje nową postać funkcji opisującej zmianę wartości lepkości strukturalnej w strefie powierzchniowej η_{sp} :

$$\eta_{sp} = C e^{\alpha \cdot z} \quad (6.7)$$

gdzie:

C – stała zależna od rodzaju smaru i materiału powierzchni ścianki i jest ona równa wartości lepkości na powierzchni tej ścianki η_{01}

α – wykładnik potęgowy,

z – odległość od powierzchni ścianki,

Kolejnym etapem jest wyznaczenie zależności opisujących współczynniki C i α . Stałą C, która odpowiada wartości η_{01} można wyliczyć z warunku brzegowego dla $z = 0$, czyli na powierzchni ścianki i przyjmując wartość udziału objętościowego m na tej powierzchni. Wiadomo, że stężenie zagęszczacza będzie najwyższe na powierzchni ścianki, a jest to wynikiem przyciągania cząstek dipolowych do powierzchni metalowej. Autor niniejszej pracy przyjmuje dla smarów litowych wartość $m_{max} = 0,55$, a dla smarów wapniowych $m_{max} = 0,65$. Są to udziały objętościowe, dla których smary plastyczne mają najwyższe klasy konsystencji, natomiast powyżej tych wartości nie mamy już do czynienia ze smarem plastycznym, a zatem nie można mówić o lepkości. W celu wyznaczenia wartości stałej C należy do zależności na wartość lepkości strukturalnej podanej przez Thomasa (6.5) wprowadzić wartość

współczynnika $m_{\max} = 0,55$ dla smarów litowych lub $m_{\max} = 0,65$ dla smarów wapniowych i pomnożyć uzyskaną wartość przez odpowiedni dla danego smaru współczynnik poprawkowy K z tabeli 6.2. Uzyskana w ten sposób lepkość odpowiada wartości lepkości strukturalnej η_{01} na powierzchni ścianki metalowej ($z = 0$) i wartość tą należy podstawić do równania 6.7. W takim wypadku wartość η_{01} można opisać zależnością:

$$\eta_{01} = K * \eta_T = \{ [1 + 2.5m_{\max} + 10.05(m_{\max})^2 + Ae^{Bm_{\max}}] * \eta_{ol} \} * K \quad (6.8)$$

Wyliczone wartości lepkości strukturalnej na powierzchni ścianki metalowej dla wybranych smarów plastycznych zawiera tabela 6.3.

Tabela 6. 3. Wartości lepkości strukturalnej na powierzchni ścianki metalowej dla wybranych smarów plastycznych.

Lp.	Nazwa smaru	Rodzaj zagęszczacza i jego stężenie	η_{01} [Pa*s]
1	Unilit ŁT4-EP1	Litowy kompleksowy (9,7%)	8,807
2	Smar litowy bez dodatków	Litowy prosty (7,5%)	13,1
3	CSW-1	Wapniowy prosty (16,2%)	25,93
4	STP	Wapniowy prosty (16,2%)	26,25

Wartość wykładnika potęgowego α można wyznaczyć z drugiego warunku brzegowego dla $z = b$ czyli w miejscu gdzie wartość lepkości strukturalnej i naprężeń stycznych jest minimalna. Z równania 4.22 wiadomo, że wartość siły reakcji (nacisku) jaką wywiera ciecz opisana modelem Hershel – Bulkley’a, a więc również smar plastyczny ściskany na powierzchnię płytki go ściskającej jest liniowo zależna od stężenia zagęszczacza. Na odległości $z = b$ stężenie zagęszczacza m jest najniższe i wynosi ono:

$$m_{\min} = m(1 - W_r) \quad (6.9)$$

Po podstawieniu wartości $m_{\min}$ do równania 6.5 pomnożonego przez współczynnik K i porównaniu tego równania z zależnością 6.7 otrzymujemy:

$$\{ [1 + 2.5[m(1 - W_r)] + 10.05[m(1 - W_r)]^2 + Ae^{B[m(1 - W_r)]}] * \eta_{ol} \} * K = \eta_{01} e^{\alpha b} \quad (6.10)$$

Po podstawieniu za η_{01} wartości wyrażonej równaniem (6.8) i przekształceniu równania (6.10) zależność opisująca wykładnik potęgowy α przyjmuje postać:

$$\alpha = \ln \left\{ \frac{[1 + 2.5[m(1 - W_r)] + 10.05[m(1 - W_r)]^2 + Ae^{B[m(1 - W_r)]}]}{[1 + 2.5m_{\max} + 10.05(m_{\max})^2 + Ae^{Bm_{\max}}]} \right\} * \frac{1}{b} \quad (6.11)$$

Wartości współczynnika rozrzedzenia W_r i wymiaru b dla poszczególnych par smar + materiał powierzchni ścianki należy wyznaczyć doświadczalnie. W wypadku smaru litowego kompleksowego Unilit ŁT4-EP1 w kontakcie z miedzią gdzie $b = 27\mu\text{m}$ należy do równania (6.11) podstawić wartości $\eta_{01} = 8,807$ z tabeli 6.3, oraz $\alpha = -188211,3$. W takim wypadku zależność (6.7) dla tego smaru przyjmuje postać:

$$\eta_{sp} = 8,807e^{-188211,3*Z} \quad (6.12)$$

Równanie to opisuje zmianę wartości lepkości strukturalnej w smarze litowym kompleksowym Unilit LT4-EP1 w kontakcie z miedzią, w obszarze strefy zubożonej i strefy powierzchniowej w zakresie $0 \leq z \leq b$. Z równania 6.12 można także wyznaczyć grubość strefy powierzchniowej d jaka wytworzy się w smarze Unilit LT4-EP1 w kontakcie z miedzią. W tym celu należy za wartość lepkości strukturalnej do równania (6.12) podstawić wartość lepkości strukturalnej z tabeli 6.2 $\eta_{sp} = \eta_{CM} = 0,415$. Grubość strefy powierzchniowej w takim wypadku wynosi $d = 16,23 \mu m$, co daje różnicę ok. 8 % w porównaniu z wartością grubości tej strefy jaką odczytano z rysunku 10.3 (rozdział 10).

7. Przedmiot i metodyka badań doświadczalnych.

7.1. Zakres badań

Jak wynika ze studiów literaturowych oraz z analizy teoretycznej, na styku smaru plastycznego z metalową ścianką powstaje warstwa przyścienna, posiadająca inne właściwości reologiczne i tribologiczne aniżeli smar znajdujący się dalej od ścianki. Warstwa ta ma duży wpływ na wartość oporu przepływu smaru plastycznego w pobliżu ścianki. Głównym celem badań było określenie wpływu rodzaju materiału ścianki i rodzaju smaru plastycznego na powstawanie tej warstwy. Dlatego w rozdziale niniejszym zaproponowano metody badawcze, których celem jest określenie zakresu tego wpływu.

Badania wstępne przeprowadzono w reometrze rotacyjnym (typu Coutte'a) Rheotest 2.1 o dwóch współosiowych cylindrach, którego budowę i zasadę działania opisano w podrozdziale 7.3.1. Pomiar miał dać odpowiedź na pytanie, czy można pogrupować materiały ścianek na takie, przy których powstaje warstwa przyścienna oraz na takie przy, których ta warstwa nie powstaje. Celem badań było też określenie czy rodzaj smaru, a w szczególności jego zagęszczacz ma wpływ na właściwości reologiczne warstwy przyściennej. Dlatego powierzchnie ścianek wykonane z różnych materiałów były skojarzone z różnymi smarami. Wykaz tych smarów podano w tabeli 7.1. Badanie miały także na celu określenie wpływu na budowę warstwy przyściennej takich czynników jak wysokość chropowatości powierzchni ścianki, temperatura i gradient prędkości ścinania.

Ważnym elementem pracy było określenie grubości warstwy przyściennej. W tym celu przeprowadzone zostały badania zachowania się smarów plastycznych podczas ich ściskania pomiędzy dwiema równoległe zbliżającymi się do siebie płytkami. Pomiar miał dodatkowo potwierdzić istnienie warstwy przyściennej w smarach plastycznych. Dobór materiałów, z których wykonano płytki został uwarunkowany wynikami badań, które wcześniej przeprowadzono na reometrze. Płytki podczas pomiarów mocowane były na maszynie wytrzymałościowej MTS Minibionix 810, której opis zamieszczono w podrozdziale 7.3.

Ostatnim etapem badań był pomiar oporu przepływu smarów plastycznych w przewodach, a zasada tego pomiaru była identyczna jak w reometrze kapilarnym. W tym celu skonstruowana została specjalna przystawka, którą zamontowano na maszynie wytrzymałościowej MTS. Opis stanowiska i metodyki pomiarowej znajduje się w podrozdziale 7.4. Badania te miały na celu weryfikację wyników, które otrzymano podczas badań w reometrze rotacyjnym.

7.2. Smary plastyczne wybrane do badań.

Wybrane do badań smary plastyczne zamieszczono w tabeli 7.1. Są to typowe smary handlowe, posiadające różne rodzaje zagęszczaczy i dodatków, co pozwoliło na określenie wpływu tych zagęszczaczy i dodatków na zjawiska związane z tworzeniem się warstwy przyściennej. Smary te zagęszczone są polarnymi mydlami metalicznymi (litowe, wapniowe, glinowe) oraz niepolarnymi takimi jak bentonit (Bentor 2) i polimer (Wikson). W przedstawionej grupie dominują smary z zagęszczaczem litowym i wapniowym, ponieważ te smary są najczęściej używane [7]. Badaniami doświadczalnymi objęto smary, które z jednej strony należą do podstawowej grupy smarów stosowanych do smarowania maszyn i urządzeń, a z drugiej są używane lub mogą być użyte w układach centralnego smarowania.

Z uwagi na to, że praca poświęcona jest głównie badaniom teoretycznym i doświadczalnym nad zjawiskami zachodzącymi w smarach podczas ich przyprływu uznano, że ta grupa obejmująca podstawowe smary, najczęściej stosowane w praktyce przemysłowej jest wystarczająca do doświadczalnego potwierdzenia zamieszczonej wcześniej w pracy analizy teoretycznej.

W tabeli 7.1 najwięcej jest smarów o klasie konsystencji od 000 do 1 ponieważ tego typu smary są najczęściej stosowane w zautomatyzowanych układach centralnego smarowania.

Tabela 7. 1. Smary plastyczne wytypowane do doświadczeń.

Lp.	Nazwa smaru	Skład	Klasa konsystencji	Liczba penetracji wg PN-85/C-96-04095
1	Unilit LT4-EP1	Wysokorafinowany olej mineralny o charakterze parafinowym. Zagęszczacz – kompleksowe mydło litowe głównie 12-hydrosystearynian litu. Dodatki: pochodna karbaminianu cynku (dodatek wielofunkcyjny), sulfonian wapnia (inhibitor korozji), pochodna dimerkaptotiadiazolu (EP), antyutleniacz aminowy, ester dwukarboksylowego wysokocząsteczkowego kwasu i wysokocząsteczkowego alkoholu (modyfikator struktury smaru)	1	305 –345
2	Industria LT4-EP1	Wysokorafinowany olej mineralny o charakterze parafinowym. Zagęszczacz – kompleksowe mydło litowe głównie 12-hydrosystearynian litu. Dodatki: pochodna karbaminianu cynku (dodatek wielofunkcyjny), dinonylnaftylosulfonian litu (antyrdzewny), wysokocząsteczkowy polimer (poprawiający adhezję do powierzchni metalowych), pochodna tiadiazolu (AW/EP), ester dwukarboksylowego wysokocząsteczkowego kwasu i wysokocząsteczkowego alkoholu, modyfikator struktury smaru, antyutleniacz fenolowy.	1	305 - 345
3	Gerax KU-00	Wysokorafinowany olej mineralny o charakterze parafinowym. Zagęszczacz – kompleksowe mydło litowe głównie 12-hydrosystearynian litowo-wapniowy. Dodatki: pochodna karbaminianu cynku (dodatek wielofunkcyjny), di-nonylnaftylosulfonian litu (antyrdzewny), wysokocząsteczkowy polimer (poprawiający adhezję do powierzchni metalowych), pochodna tiadiazolu (AW/EP), sulfonian wapnia (inhibitor korozji), antyutleniacz aminowy.	00	395 – 435

Ciąg dalszy tabeli 7.1.

Lp.	Nazwa smaru	Skład	Klasa konsystencji	Liczba penetracji wg PN-85/C-96-04095
4	ŁT-43	Wysokorafinowany olej mineralny . Zagęszczacz – mieszanina 12-hydroksystearynianu litu i stearynianu wapnia, Dodatek - antyutleniacz aminowy.	3	215 – 255
5	ŁT4S3	Wysokorafinowany olej mineralny. Zagęszczacz - 12-hydroksystearynian litu, Dodatki uszlachetniające: dialkiloditiofosforan cynku, alkilonaftylosulfonian wapnia.	3	215 - 255
6	Aliten EP-1	Wysokorafinowany olej mineralny o charakterze parafinowym. Zagęszczacz – kompleksowe mydło glinowe. Dodatki uszlachetniające: naftenian bizmutu (EP/AW), dialkiloditiofosforan cynku, antyutleniacz fenolowy.	1	305 - 345
7	Bentor 2	Wysokorafinowany ciężki olej mineralny. Zagęszczacz – hydrofobizowany bentonit, antyutleniacz aminowy.	2	260 - 300
8	Wikson EP-100	Wysokorafinowany ciężki olej mineralny. Zagęszczacz – wiskozator polimerowy. Dodatki: mieszanina siarkowanych kwasów tłuszczowych, estrów kwasów tłuszczowych i węglowodorów (EP), dialkiloditiofosforan cynku, pochodna triazolu (deaktywator miedzi), antyutleniacz fenolowy.	000	445 - 475
9	STP	Wysokorafinowany olej mineralny. Zagęszczacz- uwodnione mydło wapniowe.	1	305 - 345
10	CSW-1	Wysokorafinowany olej mineralny. Zagęszczacz- uwodnione mydło wapniowe. Dodatki: mieszanina siarkowanych kwasów tłuszczowych, estrów kwasów tłuszczowych i węglowodorów (EP).	1	305 - 345
11	Grafitowany	Wysokorafinowany olej mineralny. Zagęszczacz- uwodnione mydło wapniowe. Grafit	3	215 - 255

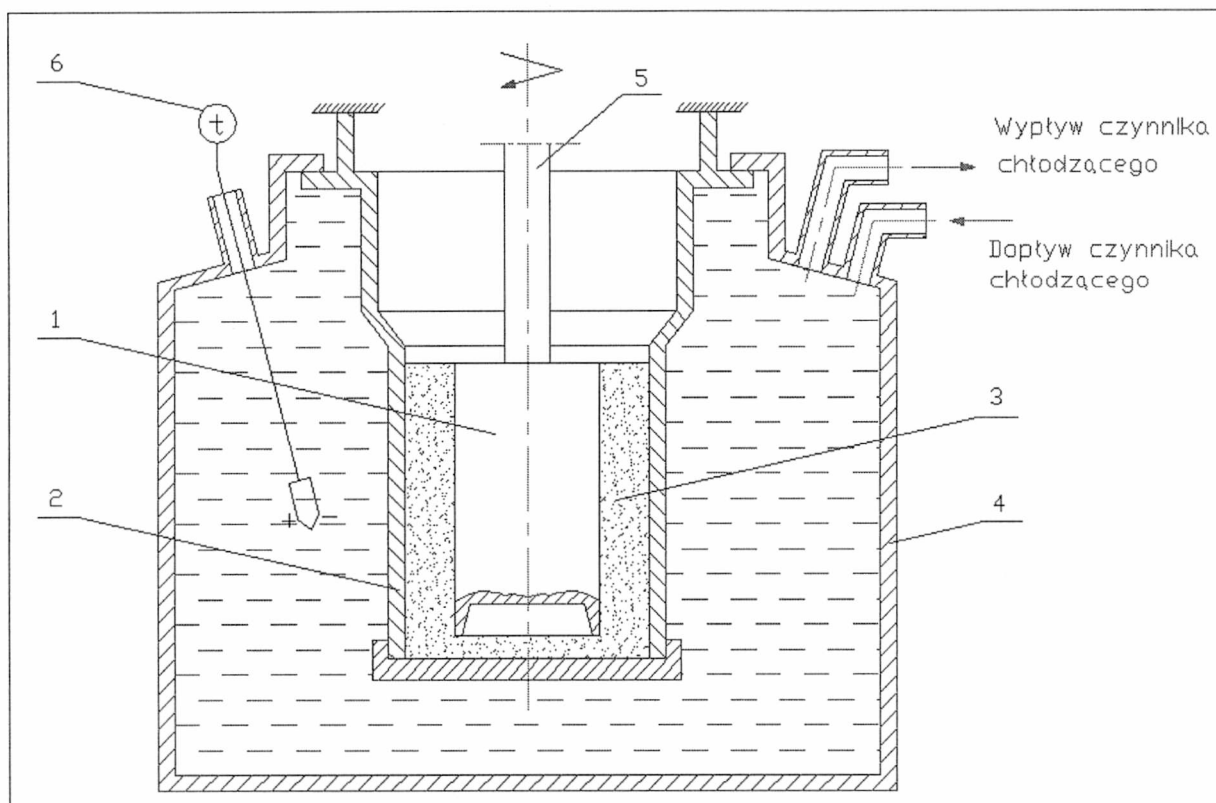
7.3. Urządzenia pomiarowe i przebieg badań.

7.3.1. Pomiary naprężeń stycznych w reometrze rotacyjnym Rheotest 2.1.

Opis reometru rotacyjnego.

Rheotest 2.1 jest to urządzenie typu Couette’a pozwalające na wyznaczenie wartości naprężeń stycznych w zależności od gradientu prędkości ścinania. Pomiar polega na wyznaczeniu oporów ruchu obrotowego cylindra wewnętrznego 1 zanurzonego w badanym

smarze 3. Schemat głowicy pomiarowej urządzenia Rheotest 2.1 przedstawia rysunek 7.1. Cylinder 1 zamocowany jest na trzpieniu 5 połączonym z układem pomiarowym. Miarą wartości naprężeń ścinających jest opór, jaki stawia badany smar plastyczny 3 obracającemu się cylindrowi 1.



Rys. 7.1. Schemat układu cylinder – cylinder głowicy pomiarowej reometru rotacyjnego Rheotest 2.1, 1- ruchomy cylinder wewnętrzny, 2 – nieruchomy cylinder zewnętrzny, 3 – badany smar plastyczny, 4– zbiornik izolacyjny z czynnikiem grzewczo-chłodzącym, 5 - trzpień mocujący połączony z układem pomiarowym, 6 – czujnik pomiaru temperatury.

Zestaw cylinder – cylinder podczas pomiaru umieszczano w zbiorniku termostatu 4, co umożliwiło prowadzenie tych pomiarów w wybranym zakresie temperatury. Czynnikiem grzewczo-chłodzącym był płyn do chłodziw samochodowych przystosowany do pracy w temperaturze od $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, który pompowano z termostatu. Miejsce kontroli temperatury znajdowało się w zbiorniku izolacyjnym 4 obok cylindra zewnętrznego 2. Pomiaru dokonywano z pomocą termometru rezystancyjnego oznaczonego numerem 6 o dokładności odczytu $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Schemat rozkładu naprężeń stycznych w reometrze rotacyjnym przedstawiono na rysunku 4.3. Wartość naprężeń stycznych wyznaczano z zależności:

$$\tau = z \cdot \alpha \quad (7.1)$$

gdzie:

z – wskazanie pomiarowe,

α – stała przyrządu pomiarowego równa 28,3 lub 279,6 w zależności od ustawień, zakresu i czułości tego przyrządu.

Materiały użyte do wykonania cylindrów wewnętrznych reometru.

Do badań prowadzonych w tym reometrze wykonano specjalne cylindry wewnętrzne z metali i tworzyw sztucznych. Cylindry te posiadały identyczne cechy geometryczne jak standardowe cylindry przyrządu Rheotest 2.1. Cylindry wewnętrzne 1 posiadają średnicę $\phi = 21$ mm i wysokość 47 mm natomiast cylinder zewnętrzny 2 posiada średnicę $\phi = 25$ mm. Grubość szczeliny pomiarowej, w której znajduje się smar wynosi 2 mm.

Cylindry wewnętrzne w większości wykonano z materiałów, z których wykonuje się przewody do układów centralnego smarowania. Powierzchnie cylindrów wewnętrznych posiadały różne wartości chropowatości w zakresie od $Ra\ 0,6\ \mu m$ do $Ra = 20\ \mu m$. Są to wartości chropowatości w jakich wykonuje się przewody dla układów hydraulicznych i smarowych. Zestawienie materiałów użytych do wykonania cylindrów wewnętrznych reometru przedstawia tabela 7.2 i tabela 7.3.

Tabela 7.2. Zestawienie tworzyw sztucznych użytych do badań.

Lp.	Nazwa materiału	Wysokość chropowatości Ra, z jaką wykonano powierzchnie cylindryczne [μm]
1	Poliamid PA6	0.6, 0.8, 5, 10.4, 16.1, 20.
2	Polichlorek winylu PVC	0.6, 0.8, 5, 10.4, 16.1, 20.
3	Polimetakrylan metylu PMM	0.6, 0.8, 5, 10.4, 16.1, 20.
4	Politereftalan etylu PTFE	0.8

Tabela 7.3. Zestawienie materiałów metalowych użytych do badań.

Lp.	Nazwa materiału	Wysokość chropowatości Ra, z jaką wykonano powierzchnie cylindryczne [μm]
1	Stal 45	0.6, 0.8, 5, 10.4, 16.1, 20.
2	Miedź	0.6, 0.8, 5, 10.4, 16.1, 20.
3	Znal Z41	0.8
4	Dural PA6	0.6
5	Aluminium PA 38	0.6, 0.8, 5, 10.4, 16.1, 20.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że są to wartości wysokości chropowatości Ra mierzone wzdłuż osi cylindrów i takie też wartości widnieją w podpisach pod rysunkami w rozdziale 9. Należy zatem podać także wartości tych chropowatości zmierzone na obwodzie cylindrów po powierzchni cylindrycznej i wartości te zawierają tabele 7.4, 7.5, 7.6 oraz 7.7. W tabelach od 7.4 do 7.7 podano także parametry Rz i Rt.

Tabela 7.4. Zestawienie wartości chropowatości zmierzonych po obwodzie dla cylindrów o $Ra = 5$

Lp.	Rodzaj materiału	Parametr Ra	Parametr Rt	Parametr Rz
1	Polichlorek winylu	3,6566	15,5401	9,3327
2	Polimetakrylan metylu	4,6018	5,3343	4,1404
3	Poliamid	3,1908	37,2568	20,6002
4	Miedź	8,1069	12,9539	10,9037
5	Stal	6,5027	25,9602	13,0473
6	Aluminium	5,8442	13,6116	5,7867

Tabela 7.5. Zestawienie wartości chropowatości zmierzonych po obwodzie dla cylindrów o Ra = 10,4

Lp.	Rodzaj materiału	Parametr Ra	Parametr Rt	Parametr Rz
1	Polichlorek winylu	7,7847	19,8421	11,2914
2	Polimetakrylan metylu	8,8734	26,2046	11,4054
3	Poliamid	12,5762	63,6623	28,1425
4	Miedź	6,2818	16,3019	7,5593
5	Stal	7,0196	31,052	14,2224
6	Aluminium	10,7865	10,7097	4,6969

Tabela 7.6. Zestawienie wartości chropowatości zmierzonych po obwodzie dla cylindrów o Ra = 16,1

Lp.	Rodzaj materiału	Parametr Ra	Parametr Rt	Parametr Rz
1	Polichlorek winylu	17,8703	18,2775	16,6721
2	Polimetakrylan metylu	16,3123	37,9112	15,6361
3	Poliamid	16,3123	36,2136	15,6361
4	Miedź	10,2744	19,7776	12,3863
5	Stal	14,7068	6,5444	14,3645
6	Aluminium	16,4527	13,1343	18,1595

Tabela 7.7. Zestawienie wartości chropowatości zmierzonych po obwodzie dla cylindrów o Ra = 20

Lp.	Rodzaj materiału	Parametr Ra	Parametr Rt	Parametr Rz
1	Polichlorek winylu	22,3388	21,2424	22,9577
2	Polimetakrylan metylu	23,5783	49,6926	21,2353
3	Poliamid	21,6451	21,7003	14,6739
4	Miedź	20,3392	7,9400	2,6314
5	Stal	24,9541	58,4110	33,2044
6	Aluminium	14,6546	14,1368	22,1821

Metodyka pomiarów prowadzonych w reometrze rotacyjnym.

Doświadczenia prowadzono powtarzając pomiar kilka razy. Zamieszczone w dalszej części pracy wykresy zbudowano na podstawie średniej statystycznej. Podczas pierwszych pomiarów, które traktowano jako wstępne dokonywano trzech powtórzeń. W dalszej części, podczas pomiarów zasadniczych, dokonywano pięciu i siedmiu powtórzeń. Przedziały ufności obliczono z ogólnie przyjmowanej zależności (7.2) dla $\alpha = 0,05$ i $K = 1,96$:

$$\bar{X} - K \frac{S}{\sqrt{N-1}} < m < \bar{X} + K \frac{S}{\sqrt{N-1}} = 1 - \alpha \quad (7.2)$$

$\bar{X}$ – wartość średnia,

S – wariancja z próby - średnia arytmetyczna z kwadratów odchyleń zmiennych losowych,

m – parametr estymowany,

N – liczba powtórzeń

Wartości średnich gradientów prędkości ścinania, przy których prowadzono pomiary naprężeń stycznych przedstawia tabela 7.8.

Tabela 7.8. Wartości średnich gradientów prędkości ścinania.

Lp.	Średni gradient prędkości ścinania $D [s^{-1}]$	Konfiguracja ustawienia prędkości obrotowej w reometrze Rheotest 2.1.
1	0,0167	1bc
2	0,033	1ac
3	0,06	2ac
4	0,1	3ac
5	0,15	5bc
6	0,27	6bc
7	0,5	3bd
8	1	3ad
9	2,44	10bc
10	4,05	11bc
11	4,86	10ac
12	7,29	12bc
13	9	7ad

Tabela 7.8 obejmuje różne wartości gradientów prędkości ścinania D . Zakres niskich wartości D potrzebny był do analizy zjawisk przyściennych, które w smarach można wyznaczyć właśnie w tym zakresie. Natomiast wartości z zakresu $4 < D < 9$ są wartościami stosowanymi podczas tłoczenia smaru w układach centralnego smarowania i dlatego prowadzono też pomiary w tym zakresie.

Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatury od $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ograniczenia były podyktowane zakresem temperatury pracy dobranych smarów plastycznych. Pomiary mające na celu określenie wpływu temperatury i chropowatości na powstawanie warstwy przyściennej w smarach dokonywano przy najmniejszej wartości średniego gradientu prędkości ścinania $D_{sr} = 0,0167\text{ s}^{-1}$

W badaniach wstępnych w celu określenia wpływu różnych czynników na zjawiska zachodzące podczas przepływu smarów plastycznych pomiary wykonano według **planu rotalnego**. Z pomiarów przeprowadzonych wstępnie i z analizy literatury [8, 9, 10, 11, 25, 26] wynika, że zmiany wartości naprężeń stycznych w smarze w zależności od temperatury, gradientu ścinania i rodzaju materia ścianki cylindra są jednostajne i ciągłe. Na wykresach tych nie ma punktów nieciągłości czy jakichś nieoczekiwanych ekstremów określanych jako piki. Istniały, zatem warunki do określenia wpływu tych czynników jednocześnie z pomocą planu rotalnego.

Wysokości chropowatości, wartości temperatury i gradient prędkości ścinania została ustalona na podstawie zależności dobranych przez algorytm planu eksperymentu. Punkty, w których prowadzono pomiary przedstawiają tabele 7.9, 7.10, i 7. 11.

Tabela 7.9. Zestaw punktów pomiarowych dla smarów Industria EP-1 i Aliten EP-1.

Lp.	Temperatura[°C]	Chropowość Ra [μm]	D _{śr} [s ⁻¹]
1	4,3	5	1
2	75,7	5	1
3	4,3	16,1	1
4	75,7	16,1	1
5	4,3	5	3,87
6	75,7	5	3,87
7	4,3	16,1	3,87
8	75,7	16,1	3,87
9	-20	10,4	2,43
10	100	10,4	2,43
11	40	0,8	2,43
12	40	20	2,43
13	40	10,4	0,0167
14	40	10,4	4,86
15	40	10,4	2,43
16	40	10,4	2,43
17	40	10,4	2,43
18	40	10,4	2,43
19	40	10,4	2,43
20	40	10,4	2,43

Tabela 7.10. Zestaw punktów pomiarowych dla smaru Wikson EP-100.

Lp.	Temperatura[°C]	Chropowość Ra [μm]	D _{śr} [s ⁻¹]
1	4,2	5	1
2	60,7	5	1
3	4,2	16,1	1
4	60,7	16,1	1
5	4,2	5	3,87
6	60,7	5	3,87
7	4,2	16,1	3,87
8	60,7	16,1	3,87
9	-15	10,4	2,43
10	80	10,4	2,43
11	32	0,8	2,43
12	32	20	2,43
13	32	10,4	0,0167
14	32	10,4	4,86
15	32	10,4	2,43
16	32	10,4	2,43
17	32	10,4	2,43
18	32	10,4	2,43
19	32	10,4	2,43
20	32	10,4	2,43

Tabela 7.11. Zestaw punktów pomiarowych dla smaru CSW-1.

Lp.	Temperatura[°C]	Chropowość Ra [μm]	D _{śr} [s ⁻¹]
1	-5,8	5	1
2	35,8	5	1
3	-5,8	16,1	1
4	35,8	16,1	1
5	-5,8	5	3,87
6	35,8	5	3,87
7	-5,8	16,1	3,87
8	35,8	16,1	3,87
9	-20	10,4	2,43
10	50	10,4	2,43
11	15	0,8	2,43
12	15	20	2,43
13	15	10,4	0,0167
14	15	10,4	4,86
15	15	10,4	2,43
16	15	10,4	2,43
17	15	10,4	2,43
18	15	10,4	2,43
19	15	10,4	2,43
20	15	10,4	2,43

7.3.2. Pomiar wartości nacisku podczas wypływu smaru z przestrzeni zawartej pomiędzy dwiema równoległymi powierzchniami przemieszczającymi się względem siebie.

Cel pomiarów.

Celem pomiarów było dodatkowe potwierdzenie istnienia warstwy przyściennej, która tworzy się na powierzchni płytki metalowej. Wykonanie pomiaru polegało na powolnym zbliżaniu do siebie dwóch równoległych płytek, pomiędzy którymi umieszczono smar plastyczny. Gdy szczelina pomiędzy płytkami była już bardzo mała i jej grubość dochodziła do grubości warstwy przyściennej, istnienie strefy zubożonej zaznaczało się spadkiem wartości siły nacisku w wyniku rozrzedzenia struktury smaru, które miało miejsce w tej strefie. Wykresy zmiany nacisku w smarze podczas jego ściskania pomiędzy płytkami metalowymi i płytkami wykonanymi z tworzywa sztucznego wyraźnie różniły się pomiędzy sobą. Doświadczenie to miało na celu obok potwierdzenia istnienia warstwy przyściennej także określenie jej grubości.

Opis stanowiska pomiarowego i przebieg pomiaru.

Do badań wytypowano następujące smary plastyczne: litowy kompleksowy Unilit ŁT4-EP1 i bentonitowy Bentor 2. Oba smary posiadają zagęszczacze różnej polarności, co pozwala na ustalenie, przy którym rodzaju zagęszczacza powstaje warstwa przyścienna.

Smary plastyczne ściskano pomiędzy płytkami o średnicy $\phi = 90$ mm i o chropowatościach przedstawionych w tabeli 7.12. Do wykonania płytek użyto miedzi i

polipropylenu. Pomiary falistości powierzchni płytek wykonano na Profilografometrze Taylor – Hobson 120-L. Falistość ta dla płytek wykonanych z polipropylenu nie przekraczała wartości $7\text{ }\mu\text{m}$, a na powierzchni płytek miedzianych nie przekraczała wartości $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Na podstawie badań wcześniejszych ustalono, że na powierzchni miedzianej smar wytwarza warstwę przyscienną natomiast na powierzchni polipropylenowej warstwa ta nie powstaje. Zatem przypuszczano, że wykresy wartości nacisku powinny się różnić w zależności od rodzaju materiału powierzchni.

Tabela 7.12. Materiały, z których wykonano płytki.

Lp.	Nazwa materiału	Parametry powierzchni [μm]	
1	Miedź M1E	Płytko nr 1 $R_a = 0,37$; $R_{\text{max}} = 4,0$	Płytko nr 2 $R_a = 0,51$; $R_{\text{max}} = 4,21$
2	Polipropylen PP	Płytko nr 1 $R_a = 0,28$; $R_{\text{max}} = 3,8$	Płytko nr 2 $R_a = 0,31$; $R_{\text{max}} = 3,7$

- Stanowisko badawcze.

Doświadczenie przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS Minibionix 810 produkcji amerykańskiej. Schemat rysunkowy urządzenia przedstawiono na rysunku 7.2 zaś jego parametry podstawowe oraz wymiary podano w tabeli 7.13.

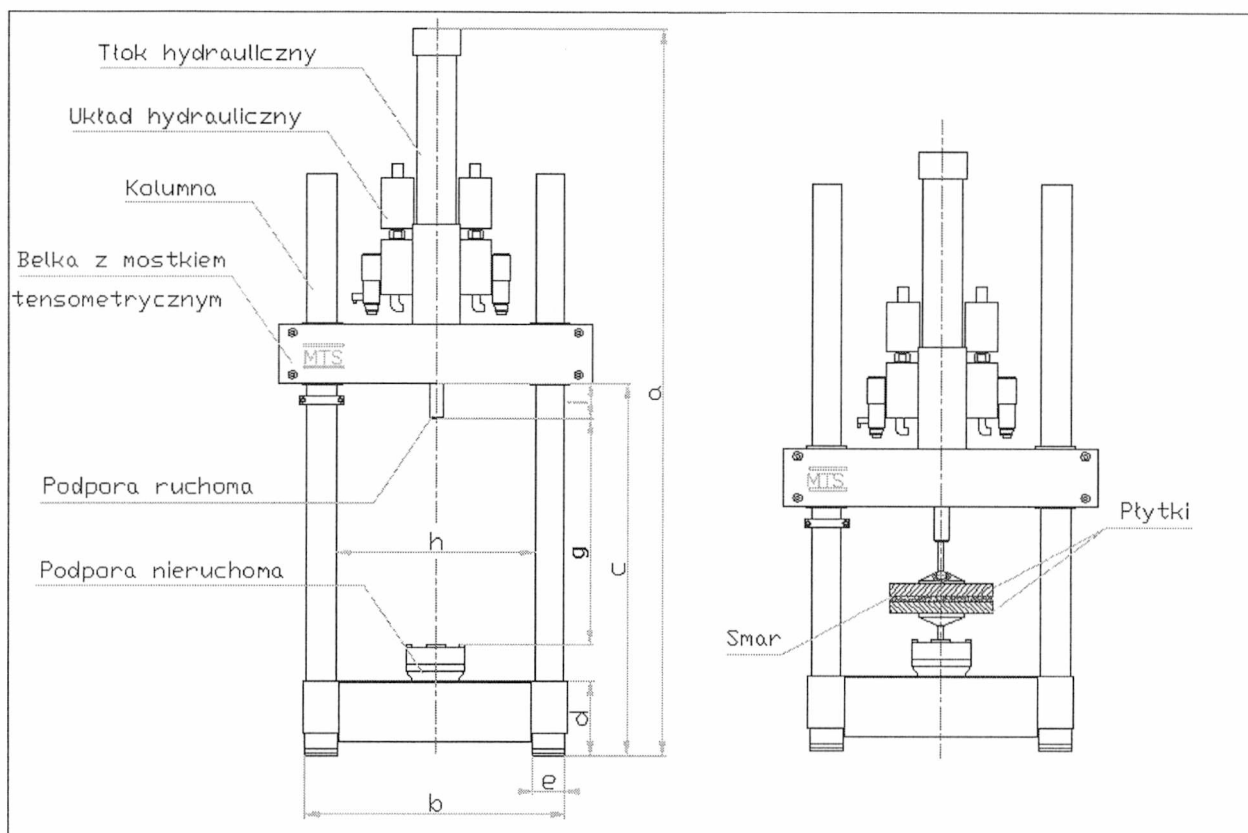
Tabela 7.13. Parametry urządzenia MTS Minibionix 810.

Lp.	Nazwa parametru	Jednostka
1	Zakres przesuwu tłoka	100 mm
2	Zakres pomiaru siły	0 – 16000 N
3	Dokładność pomiaru	0,0001 N
4	Wymiar a	1806 mm
5	Wymiar b	597 mm
6	Wymiar c	1117 mm
7	Wymiar d	838 mm
8	Wymiar e	76 mm
9	Wymiar f	57 mm
10	Wymiar g	838 mm
11	Wymiar h	445 mm
12	Wymiar i	86 mm
13	Wymiar j (gwint mocujący w podporze)	M12x1.25

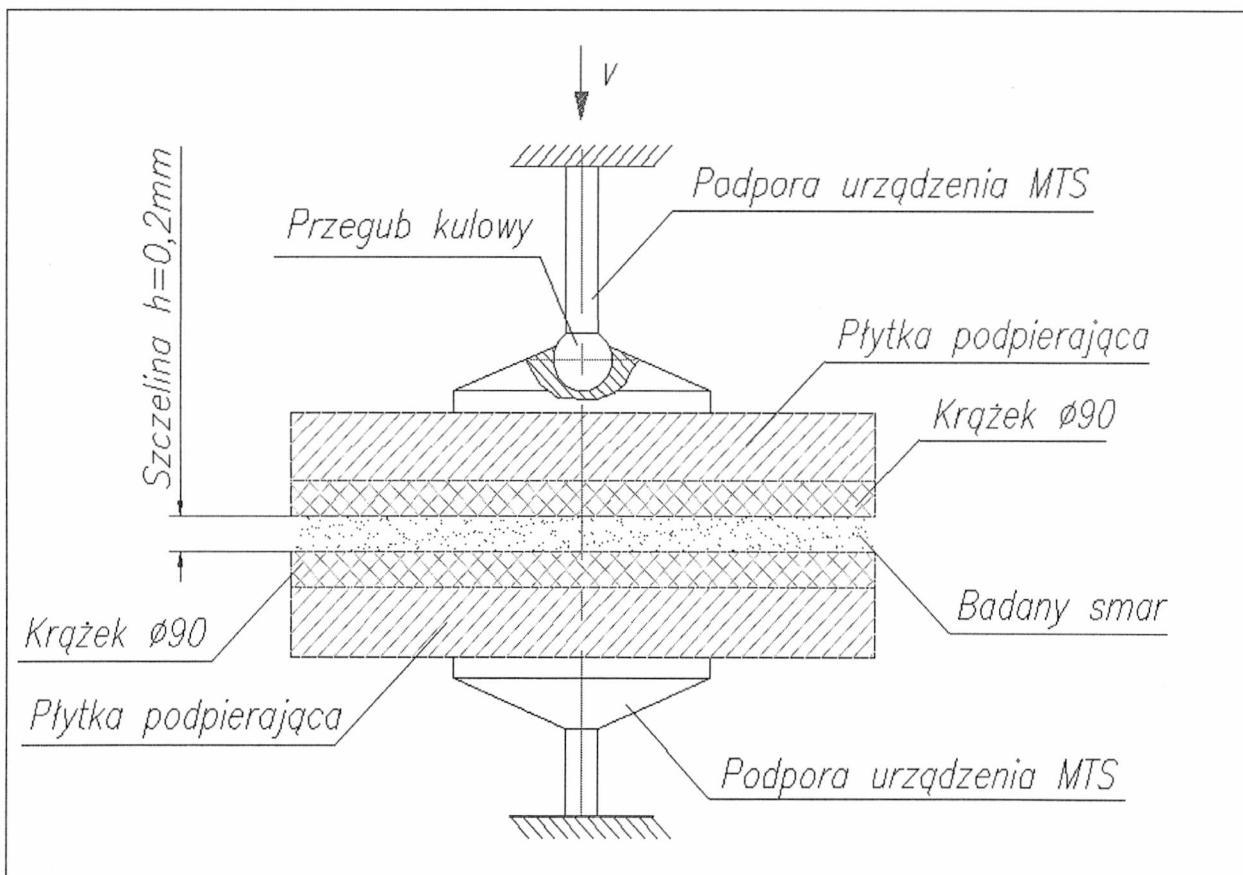
Dzięki temu urządzeniu uzyskano bardzo małe prędkości zbliżania się do siebie płytek oraz odczytywano wartości siły nacisku z dokładnością do 0,001N.

Obie płytki zbliżano do siebie dzięki ruchowi górnej końcówki mocującej tego urządzenia. Na rysunku 7.3 przedstawiono sposób zamocowania płytek do maszyny MTS.

Po zamocowaniu płytki górnej na płytkę dolną nanoszono badany smar. Następnie na płytce dolnej układano trzy płytki wzorcowe metrologiczne o grubości 4 mm i dociskano je płytką górną do dolnej z siłą ok. 1000 N. Działanie to miało na celu ustawienie dwóch płytek badanych równolegle względem siebie, co uzyskiwano poprzez docisk w trzech punktach podparcia. Po usunięciu płytek wzorcowych płytki zbliżano do siebie na odległość 0,2 mm.



Rys. 7.2. Schemat urządzenia MTS Minibionix 810 i sposób zamocowania płytek badawczych na urządzeniu MTS Minibionix 810.



Rys. 7.3. Schemat zamocowania płytek do urządzenia MTS Minibionix 810.

Wyciśnięty w wyniku zbliżenia do siebie krążków smar usuwano. Po tych czynnościach rozpoczęto powolne zbliżanie do siebie dwóch płytek.

Smar wyciskano poprzez powolne opadanie płytki górnej ze stałą, kontrolowaną prędkością $v = 0,00025 \text{ mm/min}$, a podczas opadania rejestrowano siłę oporu, jaką wywiera ściskany smar na opadającą płytkę.

Płytkę wykonaną z polipropylenu dodatkowo ułożono na grubej płycie aluminiowej, aby uniknąć odkształcenia płytki polipropylenowej w wyniku działania nacisku.

7.4.1. Pomiary oporów przepływu smarów przez przewody.

Cel pomiarów.

Celem pomiarów było określenie wpływu rodzaju materiału przewodów na wartość oporów przepływu smarów plastycznych w tych przewodach, a także porównanie różnic w wartościach naprężeń stycznych zarejestrowanych w reometrze rotacyjnym i podczas przepływu w przewodach, a więc w warunkach identycznych jak w układach smarowniczych. Wyniki pomiarów w reometrze Rheotest 2.1 wyraźnie wykazały, że materiał ścianki wpływa na wartość naprężeń stycznych w smarach plastycznych podczas ich przepływu. Wnioski z pomiarów w reometrze rotacyjnym należało jednak zweryfikować sprawdzając zachowanie się smaru w czasie przepływu w przewodach o średnicach identycznych jak te stosowane w układach centralnego smarowania. Pomiar miał także wykazać, że istnieje możliwość zastosowania wyników badań w technice dla konkretnych przewodów.

Wskazaniem wielkości oporów przepływu była wartość ciśnienia, jaką potrzebowało urządzenie MTS 318.10 na przepchnięcie danego smaru przez dobrany przewód w ustalonej temperaturze, a następnie wartość tego ciśnienia przeliczono na naprężenie styczne według używanej powszechnie w reometrii kapilarnej zależności (7.3) obowiązującej dla cieczy newtonowskiej.

$$\Delta p = \frac{2\tau}{r} L \quad (7.3)$$

gdzie: τ - naprężenie styczne [Pa].

Δp – przyrost ciśnienia [Pa]

L – długość przewodu [m]

r – promień przewodu [m]

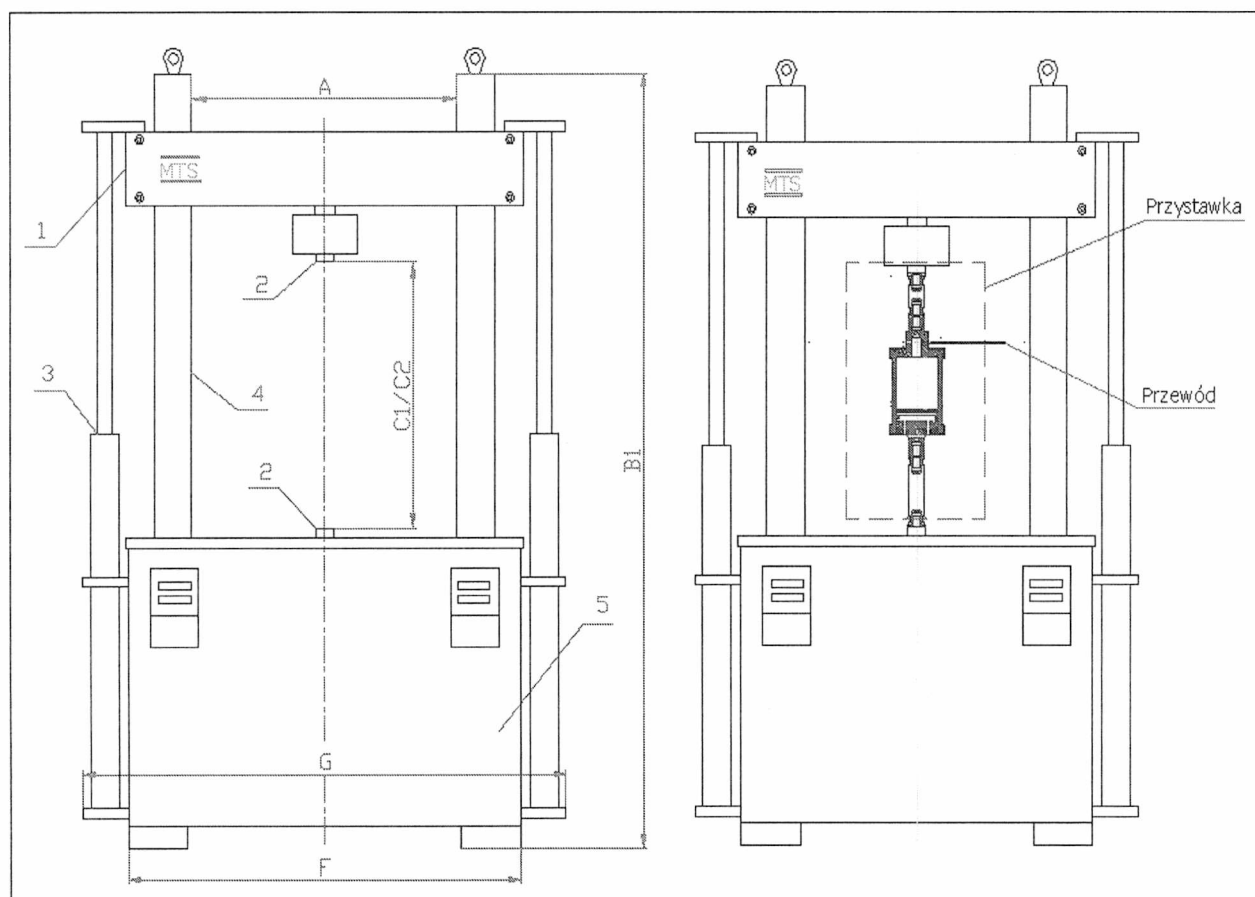
W takiej konwencji wykonano są wykresy widoczne w dalszej części tego rozdziału.

Opis stanowiska pomiarowego.

Badania prowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS, której schemat przedstawiono na rysunku 7.4 natomiast parametry podstawowe i wymiary zamieszczono w tabeli 7.14. Do maszyny tej zaprojektowano specjalną przystawkę pomiarową. Schemat zamocowania przystawki pomiarowej do maszyny wytrzymałościowej MTS 318.10 przedstawiono także na rysunku 7.4 natomiast przystawkę schematycznie przedstawiono na rysunku 7.5.

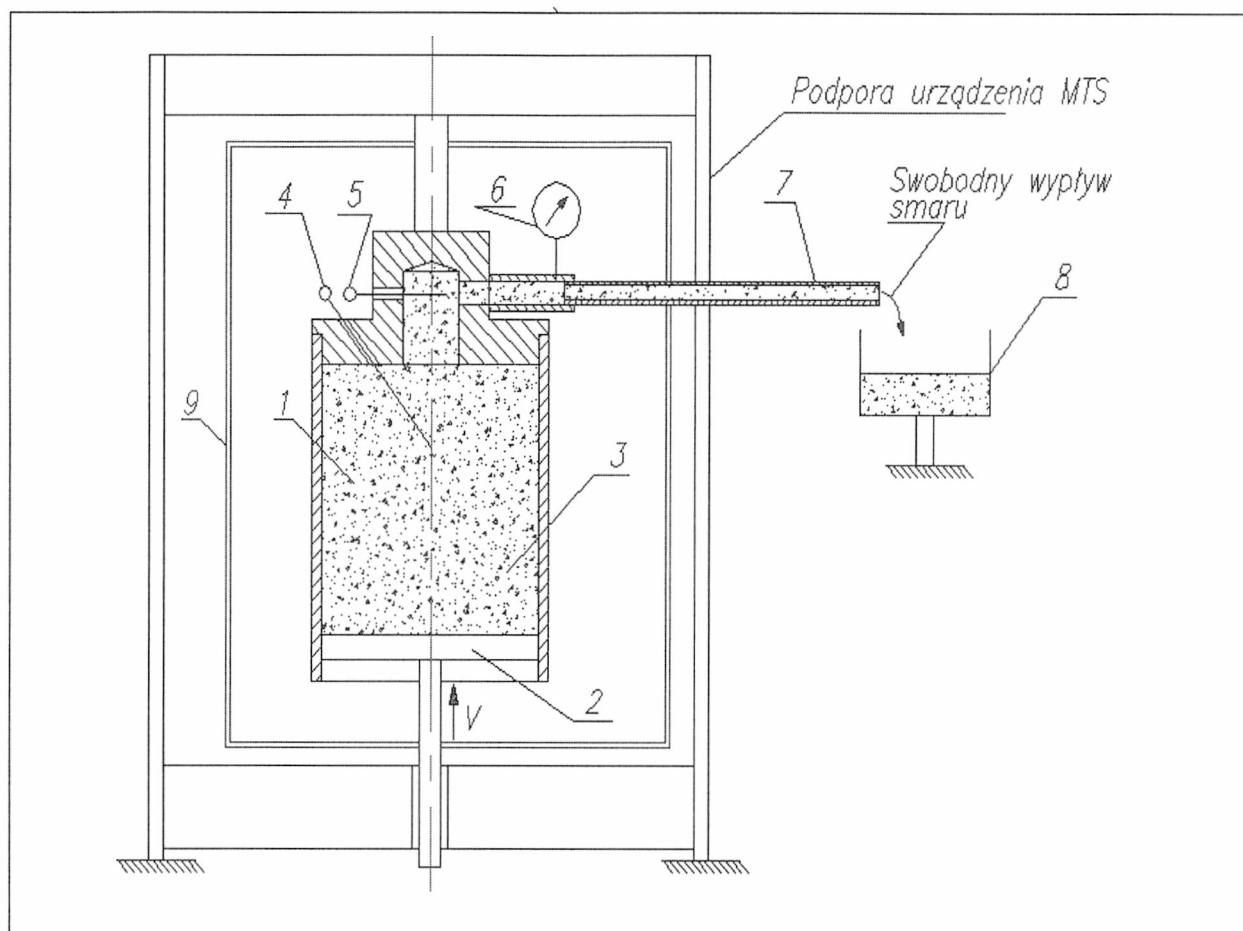
Tabela 7.14. Podstawowe parametry i wymiary urządzenia MTS 318.10.

Lp.	Nazwa parametru	Jednostka
1	Zakres przesuwu tłoka	200 mm
2	Zakres pomiaru siły	0 – 100000 N
3	Dokładność pomiaru	0,0001 N
4	Wymiar A	500 mm
5	Wymiar B ₁	2500 mm
6	Wymiar B ₂	2700 mm
7	Wymiar C ₁ (minimalne zbliżenie podpór)	70 mm
8	Wymiar C ₂ (maksymalne oddalenie podpór)	1200 mm
9	Wymiar D	900 mm
10	Wymiar E	600 mm
11	Wymiar F	700 mm
12	Wymiar G	800 mm
13	Gwint mocujący w podporach C ₁ i C ₂	M 27x2



Rys. 7.4. Budowa maszyny wytrzymałościowej MTS 318.10 i schemat zamocowania przystawki pomiarowej, 1- belka z pomiarowym mostkiem tensometrycznym, 2 – końcówki mocujące, 3 – tłok hydrauliczny, 4 – kolumna, 5 – urządzenie sterujące.

Badany smar 1 jest wypychany przez tłok 2 ze zbiornika 3. Trzpień tłoka połączony jest z układem pomiarowym maszyny wytrzymałościowej MTS mierzącym siłę, jaka jest potrzebna do przetłoczenia smaru przez badany przewód 7.



Rys. 7.5. Schemat przystawki pomiarowej do wyznaczania oporów przepływu smaru w przewodach.

Trzpień tłoka i podpora górna zamocowane są w uchwytych maszyny MTS, które na rysunku 7.4 oznaczono jako C1/C2. Końcówki przewodu 7 podczas pomiaru pozostawały w pełni otwarte i badany smar wypływał z tego przewodu swobodnie do pojemnika 8. Przewody umieszczone były w otulinie wykonanej ze spienionego poliizobutyleny, która pełniła rolę izolacji termicznej. Całe urządzenie umieszczono w specjalnej komorze klimatycznej 9 umożliwiającej uzyskanie zadanej temperatury. Podczas pomiarów temperaturę kontrolowano za pomocą czujników Pt 100 (4 i 5), a ciśnienie za pomocą manometru 6. Dane czujników Pt 100 i manometru przedstawiono w tabeli 7.15.

Tabela 7.15. Czujniki do kontroli ciśnienia i temperatury.

Lp.	Nazwa i oznaczenie	Przeznaczenie czujnika	Dokładność odczytu	Zakres pomiarowy	Sposób mocowania	Producent
1	Czujnik rezystancyjny Pt100, T-101-4-110-1500	Kontrola temperatury	0,1 °C	-30 °C – 70 °C	Gwint przesuwny M10x1	Termoprecyzja - Wrocław
2	Czujnik rezystancyjny Pt100, T-101-4-45-1500	Kontrola temperatury	0,1 °C	-30 °C – 70 °C	Gwint stały M10x1	Termo precyzja - Wrocław
3	Manometr nr 2405-72	Kontrola ciśnienia	0,2 kG/cm ²	0 kG/cm ² – 10 kG/cm ²	Gwint stały całowy stożkowy	ГОСТ-ZSRR Kijew

Do kontroli temperatury użyto dwóch czujników PT100, których zasadniczą częścią są platynowe rezystory oporowe. Jeden z nich (5) umieszczono tuż przy wlocie smaru do końcówki z przewodem, a drugi (4) tak aby była możliwość zmierzenia temperatury w osi zbiornika. Ciśnienie smaru mierzono manometrem 6 zamocowanym przy wlocie smaru do przewodu w końcówce, w której mocowano przewody.

Przebieg pomiarów wpływu materiału przewodu na opory przepływu smarów

Doświadczenie przeprowadzono w zakresie temperatury od 0 °C do 50 °C, a pomiaru dokonywano co 5 °C dla gradientu prędkości ścinania smaru w przewodzie $D = 0,064 \text{ s}^{-1}$. Do badań użyto przewodów o średnicy wewnętrznej $\phi = 6 \text{ mm}$, wykonanych z materiałów przedstawionych w tabeli 7.16. Na wykresach obrazujących wyniki pomiarów przedstawiono średnie statystyczne z 10 powtórzeń.

Przed każdym pomiarem wykonywano tzw. zerowanie, które miało na celu wyeliminowanie wpływu oporów ruchu tłoka i przepływu smaru przez elementy oprzyrządowania. W tym celu przed pomiarem założono w miejscu gdzie mocowano przewód, końcówkę bez przewodu o średnicy wylotu $\phi = 6 \text{ mm}$ i mierzono ciśnienie potrzebne do wypchnięcia smaru przez samą końcówkę. Wielkość tę następnie odejmowano od wartości mierzonej. Wartość ta wynosiła nie więcej aniżeli 15% wartości oporów przepływu.

Na wykresach przedstawionych w rozdziale 11 widoczne są tylko opory przepływu smaru przez przewód, czyli po odjęciu oporów przepływu przez oprzyrządowanie, oporów ruchu tłoka oraz zmiany wysokości uniesienia tłoka po każdym pomiarze.

Do badań zależności oporów przepływu smaru w zależności od rodzaju materiału z jakiego ten przewód został wykonany zastosowano przewody wymienne. Wszystkie przewody były o jednakowej długości $l = 1000 \text{ mm}$.

Tabela 7.16. Przewody do pomiaru wpływu materiału na opory przepływu smarów.

Lp	Materiał przewodu	Wymiary: średnica zewnętrzna x grubość ścianki [mm]	Wysokość chropowatości Ra
1	Stal St 3	8x1	2,75 – 3,10
2	Miedź M1E	8x1	0,16 – 0,32
3	Aluminium PA 38	8x1	0,42 – 0,56
4	Polietylen PE	10x2	0,57 – 0,63
5	Poliuretan PU	8x1	0,11 – 0,18
6	Poliamid PA 12	8x1	0,32 – 0,47
7	Polichlorek winylu PVC	8x1	0,20 – 0,26

Przebieg pomiarów wpływu gradientu prędkości ścinania na wartość naprężeń stycznych smarów plastycznych podczas ich przepływu w przewodach.

Do pomiaru wytypowano dwa przewody wykonane z miedzi i poliuretanu o wymiarach przedstawionych w tabelach 7.16. Dobrano właśnie te przewody, ponieważ dla gradientu prędkości przepływu $D = 0,064 \text{ s}^{-1}$ opory przepływu w przewodzie z miedzi były najniższe, natomiast dla przewodu poliuretanowego najwyższe. Pomiar przeprowadzono w

temperaturze 0 °C, 25 °C i 50 °C. Tabela 7.17 przedstawia wartości średnich prędkości przepływu i średnie wartości gradientu prędkości ścinania, w których prowadzono pomiary.

Tabela 7.17. Zestawienie wartości prędkości przepływu i średnich gradientów prędkości ścinania, przy których prowadzono pomiary.

Lp.	Prędkość przepływu w przewodzie [mm/s]	Gradient prędkości przepływu [1/s]	Prędkość ruchu tłoka [mm/s]
1	0,16	0,064	0,000225
2	0,32	0,128	0,00045
3	0,64	0,256	0,0009
4	1,25	0,5	0,0018
5	2,5	1*	0,0036
6	6,1	2,44*	0,0083
7	9,7	4	0,01423
8	12,15	4,86*	0,017086
9	17,5	7	0,02461
10	25,5	10	0,03586

Pomiary prowadzono stopniując wartości gradientu prędkości ścinania. Wartości gradientów oznaczone w tabeli 7.17 gwiazdkami są to wartości, które zostały wytypowane w planie rotalnym. Natomiast wartości gradientów 7 s^{-1} i 10 s^{-1} są wartościami stosowanymi w układach centralnego smarowania. Krzywe przedstawione na wykresach w rozdziale 11 są wynikiem obliczenia średniej statystycznej z dziesięciu powtórzonych pomiarów, a przedziały ufności policzono z zależności 7.2.

8. Wyniki badań doświadczalnych wstępnych.

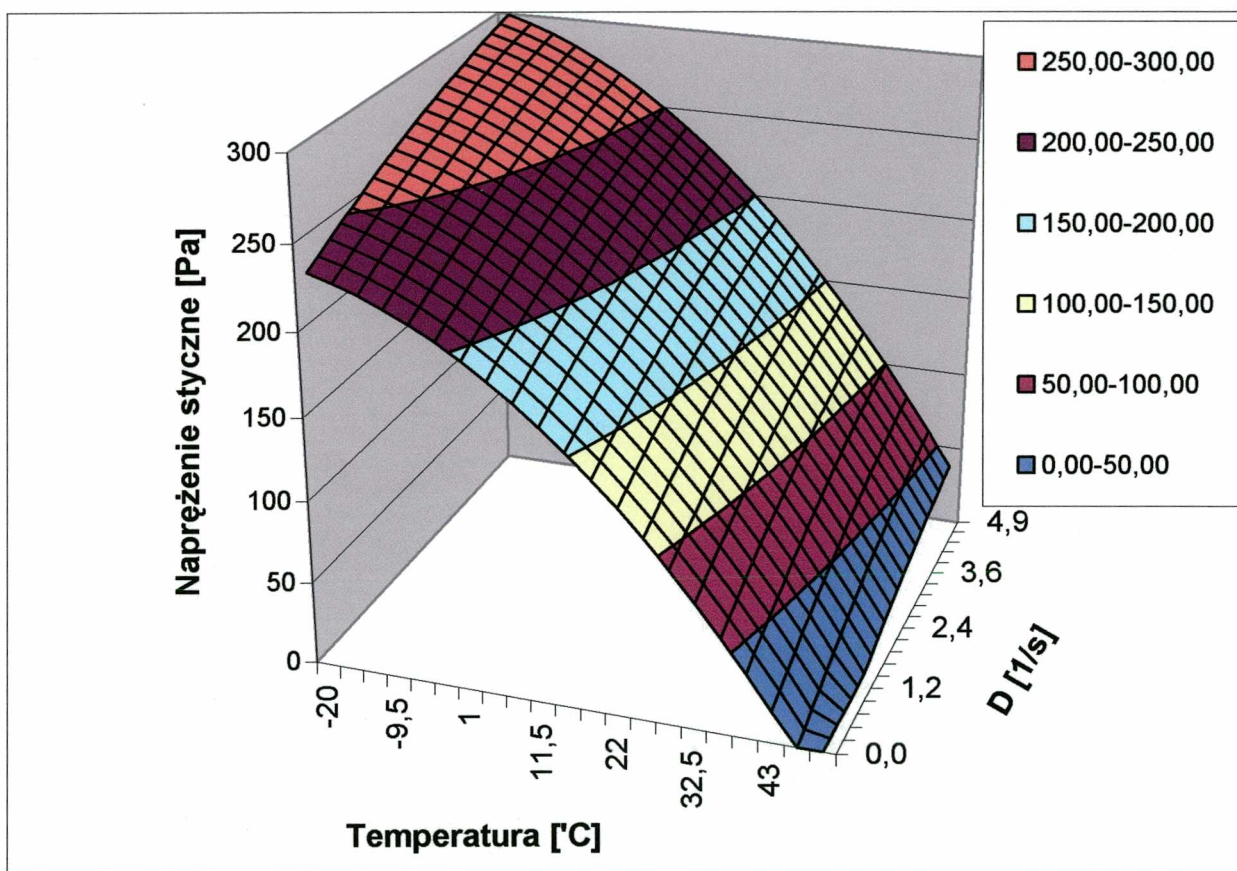
Pomiary prowadzone w ramach badań doświadczalnych wstępnych wykonano w reometrze Rheotest 2.1, a w badaniach tych wykorzystano eksperyment planowany posługując się planem rotalnym. Badania te miały także na celu określenie zakresu wpływu temperatury i gradientu prędkości ścinania na zmianę wartości naprężeń stycznych w smarach plastycznych.

Jak wynika z danych literaturowych oraz wcześniejszych badań autora [8, 9, 10, 11, 25, 26] wartości naprężeń stycznych w smarach plastycznych są zależne od gradientu prędkości ścinania i temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury wartość naprężenia stycznego spada, a ze wzrostem gradientu prędkości ścinania naprężenie styczne wzrasta. Krzywe przebiegu zmian tych naprężeń są ciągłe oraz nie wykazują jakichś znacznych ekstremów, dlatego zasadnym jest użycie planu rotalnego do zaplanowania tego eksperymentu.

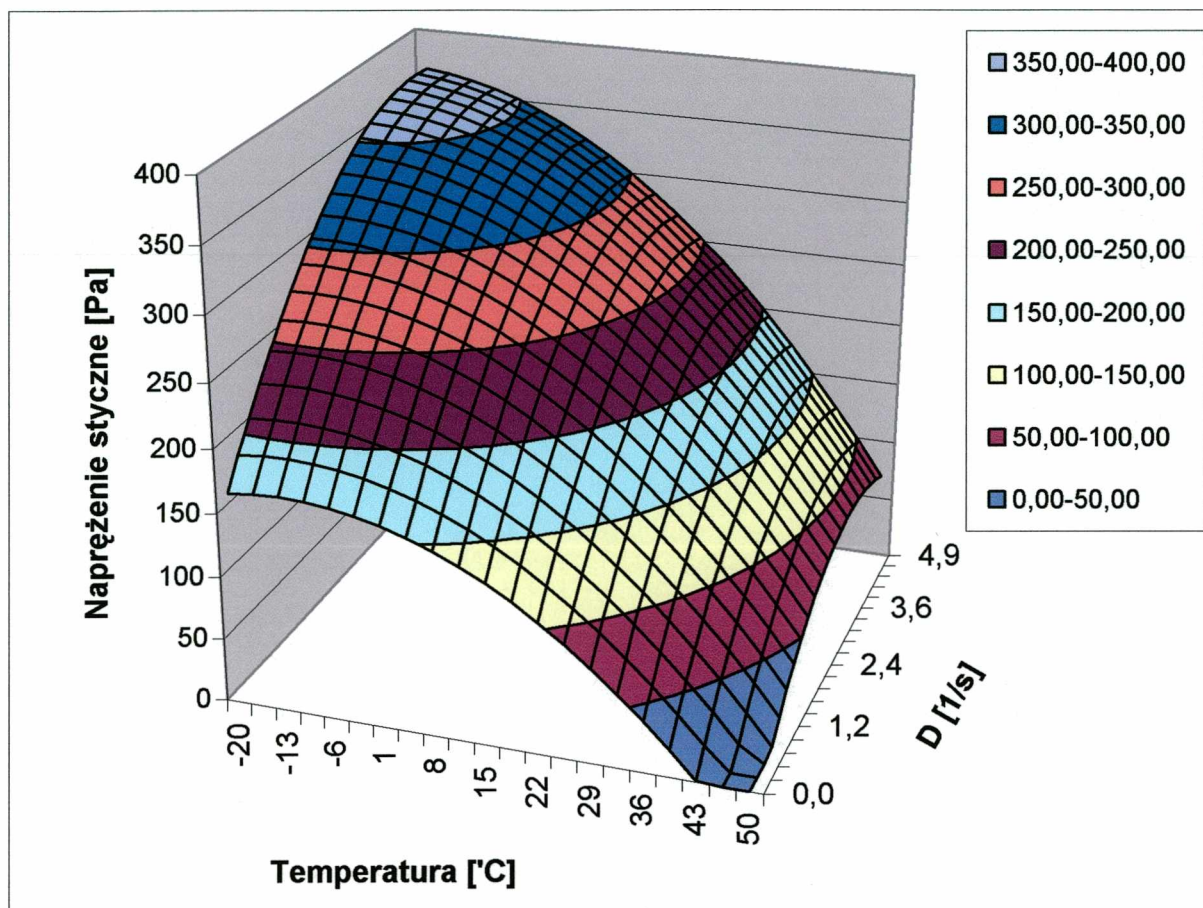
Wykresy wartości naprężeń stycznych widoczne w tym rozdziale sporządzono dla wartości chropowatości powierzchni cylindrów $Ra = 0,8 \mu m$.

8.1. Wyniki pomiarów dla smaru wapniowego CSW-1.

Na rysunkach 8.1 i 8.2 przedstawiono porównanie wartości naprężeń stycznych dla smaru CSW –1 w pobliżu ścianki poliamidowej i miedzianej.



Rys. 8.1. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze wapniowym CSW-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z poliamidu.



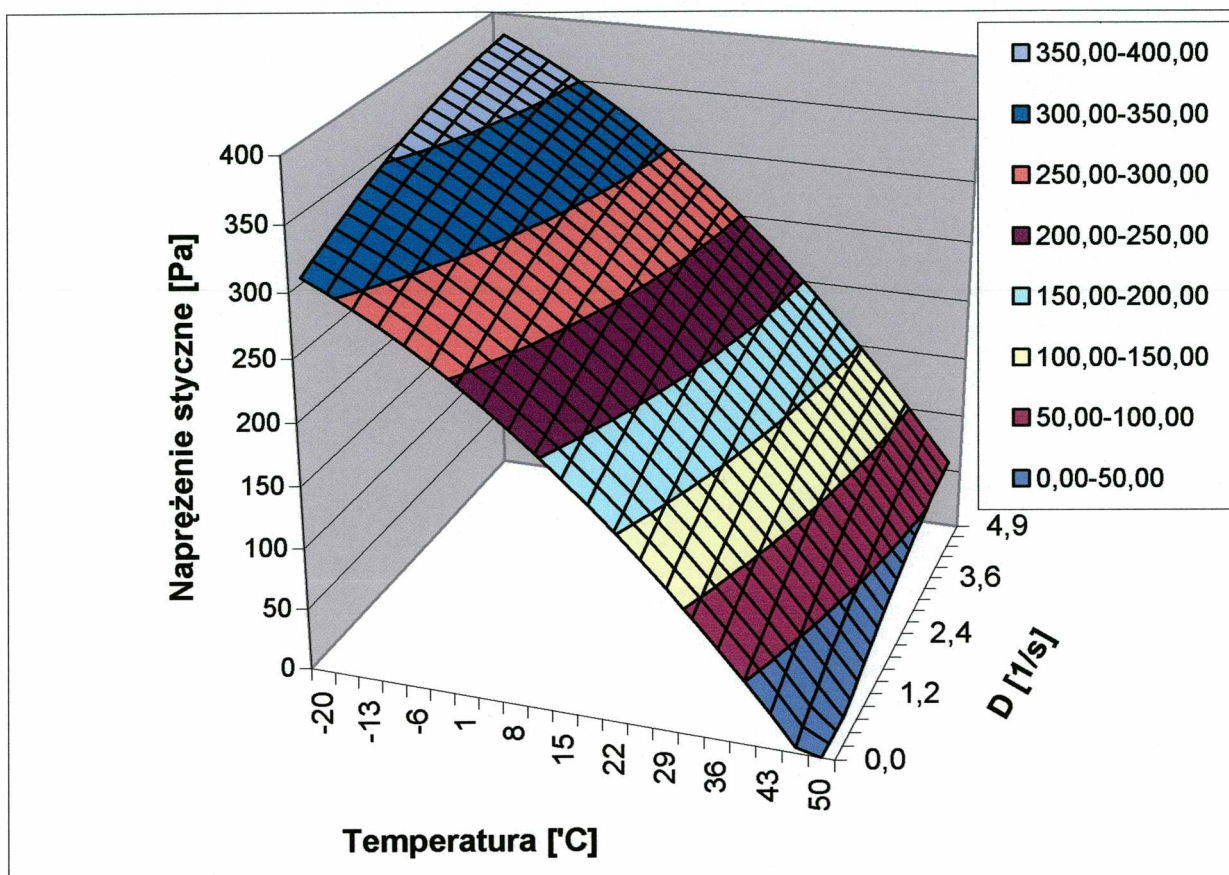
Rys. 8.2. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze wapniowym CSW-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z miedzi.

Z wykresów przedstawionych na tych rysunkach wynika, że największy wpływ na zmiany wartości naprężeń stycznych w smarze CSW-1 ma gradient prędkości ścinania D . Wpływ temperatury jest tutaj mniejszy, ale także znaczący.

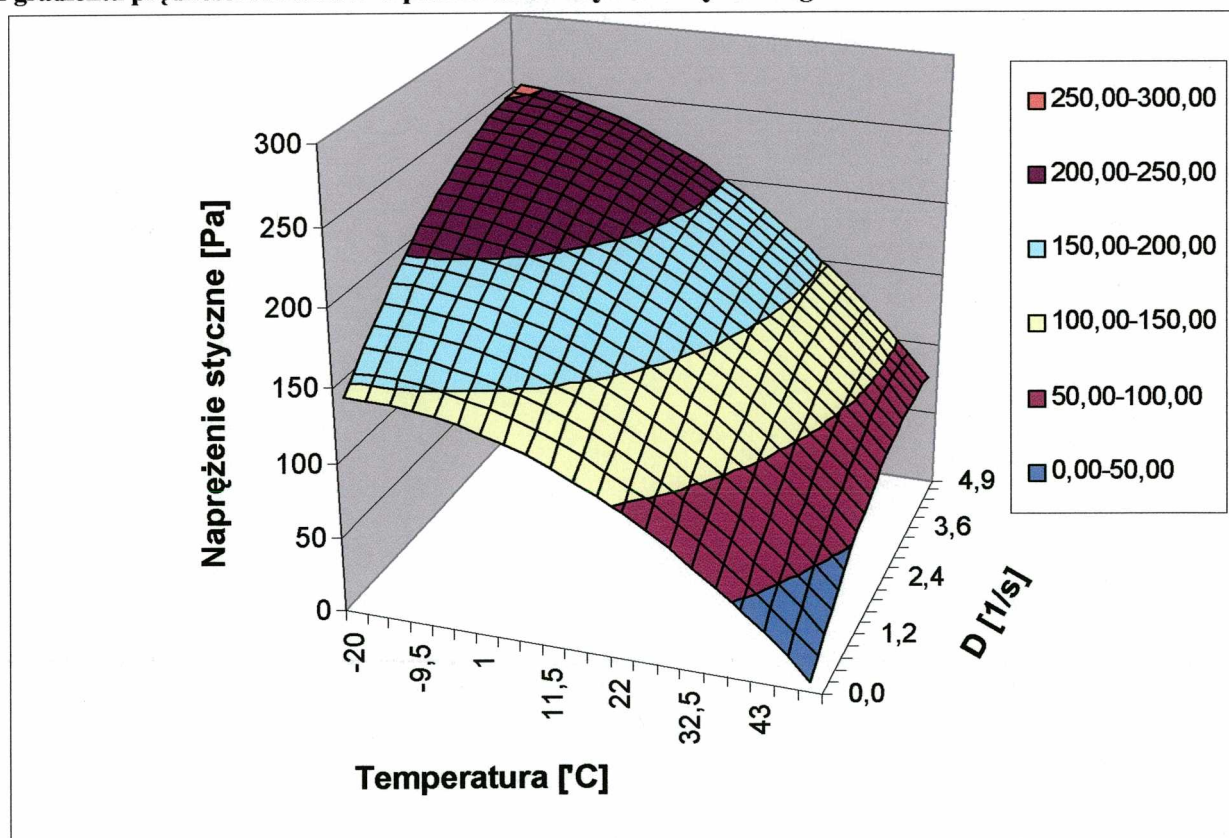
Widać też różnice w wartościach naprężeń stycznych w zależności od rodzaju materiału cylindra. Niższe wartości tych naprężeń zanotowano w pobliżu cylindra wykonanego z miedzi. Szczególnie widać to w zakresie temperatury niższej i niższych wartości gradientu prędkości ścinania. Powodem wystąpienia niższych wartości naprężeń stycznych w tym smarze jest pojawienie się warstwy przyściennej na powierzchni ścianki miedzianej. Dalszy wzrost gradientu prędkości ścinania powoduje wzrost wartości naprężeń stycznych, natomiast wzrost temperatury daje spadek tych naprężeń.

Dalszy wzrost gradientu prędkości ścinania i temperatury powoduje, że różnice w wartościach naprężeń stycznych w zależności od rodzaju materiału zanikają, a przyrost wartości tych naprężeń jest coraz mniej intensywny. Jest to zgodne z wcześniejszymi badaniami autora jak też z zamieszczonymi w literaturze [8, 9, 10, 11, 25, 26].

Porównując wartość naprężeń stycznych przy ściankach wykonanych z innych materiałów zaobserwowano podobne zachowanie się smaru CSW-1. Na rysunkach 8.3 i 8.4 przedstawiono zmianę wartości naprężeń stycznych dla smaru CSW-1 w pobliżu ścianki wykonanej z PVC i ścianki stalowej w zależności od gradientu prędkości ścinania i temperatury.



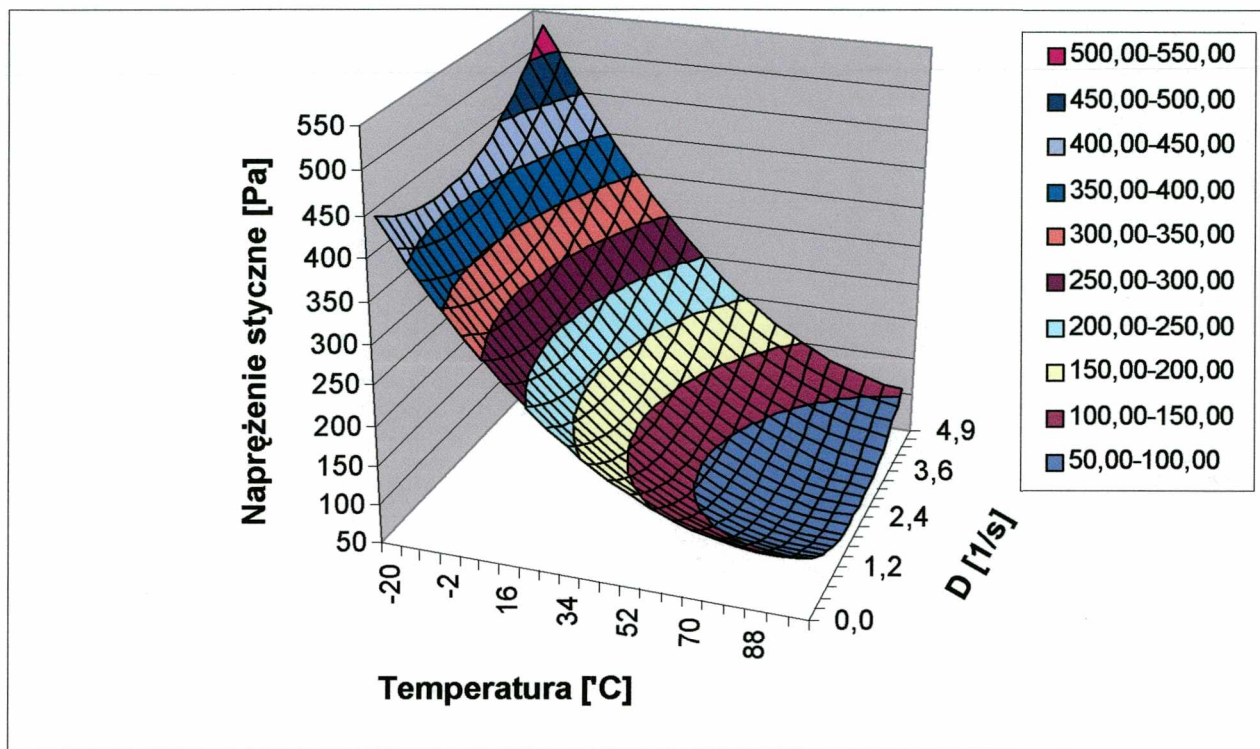
Rys. 8.3. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze wapniowym CSW-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z PVC.



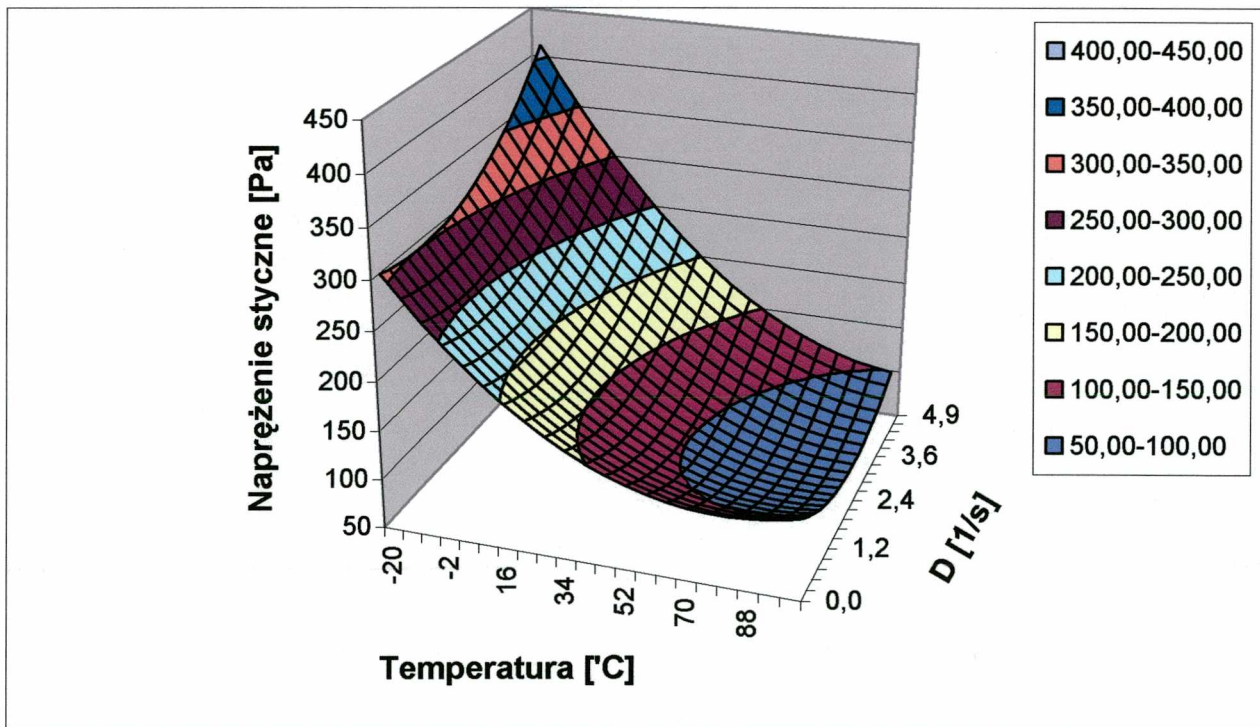
Rys. 8.4. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze wapniowym CSW-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra wykonanego ze stali.

8.2. Wyniki pomiarów dla kompleksowego smaru litowego Industria LT4-EP-1.

Na rysunkach 8.5 i 8.6 przedstawiono porównanie wartości naprężeń stycznych w kompleksowym smarze litowym Industria LT-EP-1 w pobliży ścianki poliamidowej i miedzianej.



Rys. 8.5. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze litowym Industria LT4-EP-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliży ścianki cylindra wykonanego z poliamidu.



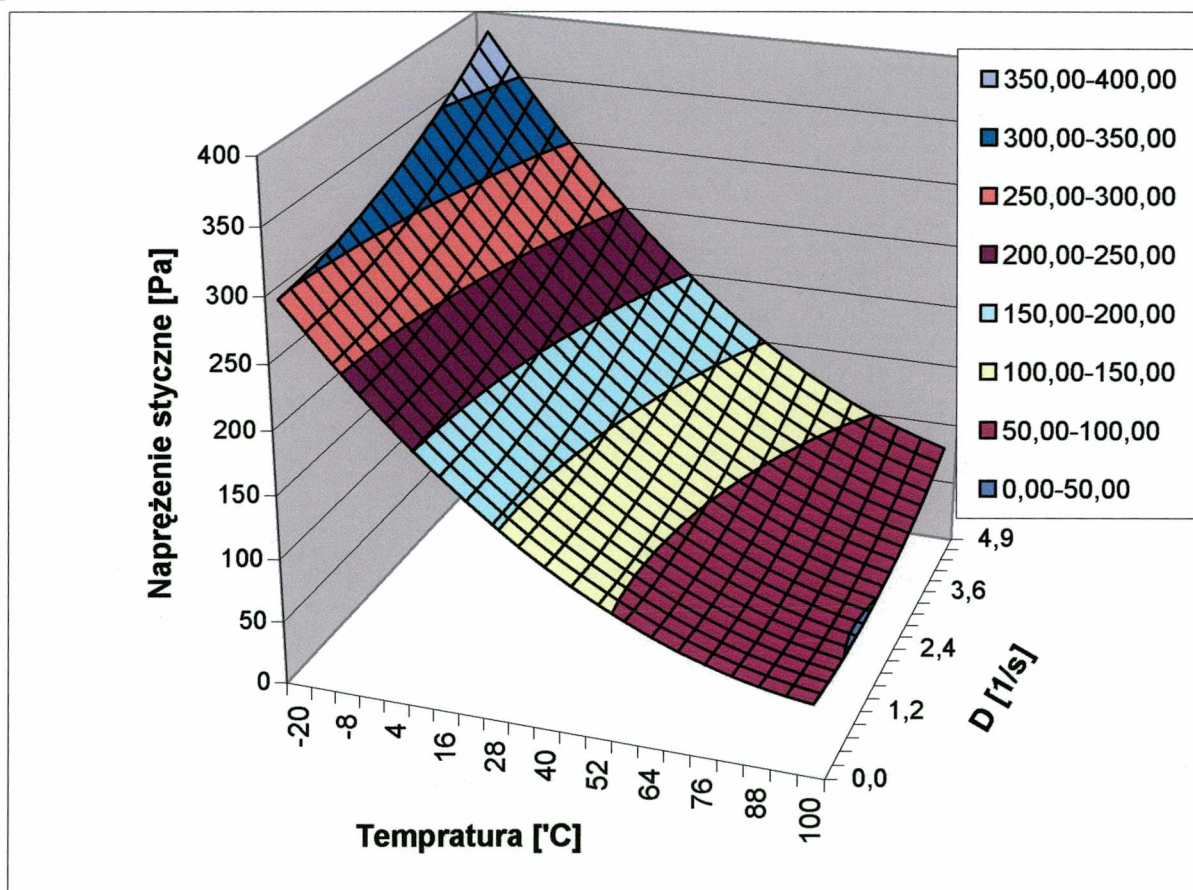
Rys. 8.6. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze litowym Industria LT4-EP-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliży ścianki cylindra wykonanego z miedzi.

Z przedstawionych wykresów wynika, że największy wpływ na wartość naprężeń stycznych w smarze ŁT4-EP-1 ma temperatura. Wpływ gradientu prędkości ścinania jest mniejszy, ale także znaczący. Zauważalne są też różnice w wartościach naprężeń stycznych w zależności od rodzaju materiału cylindra. Wyższe wartości tych naprężeń występują w pobliżu ścianki cylindra poliamidowego. Podobnie jak w smarze wapniowym CSW-1, widać to wyraźnie dla temperatury niższej i niższych wartości gradientu prędkości ścinania. W miarę wzrostu gradientu prędkości ścinania i temperatury różnice w wartościach naprężeń stycznych w zależności od rodzaju materiału, zanikają. Jest to zgodne z wcześniejszymi badaniami zarówno autora jak też podanymi w literaturze [8, 9, 10, 11, 25, 26].

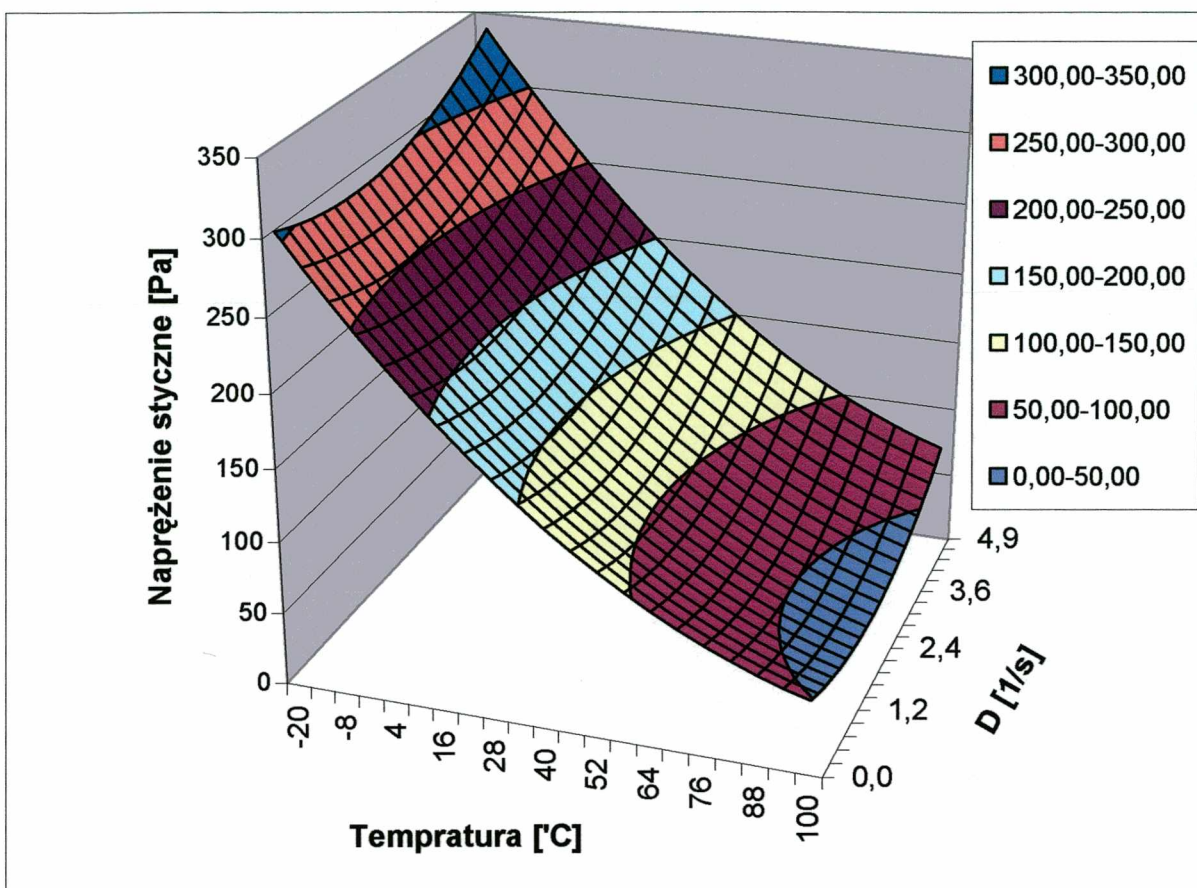
Spadek wartości naprężeń stycznych w pobliżu ścianek metalowych jest wyraźniejszy w smarze wapniowym CSW-1 aniżeli w litowym Industria ŁT4-EP-1. Może to być spowodowane dużo silniejszym wzrostem lepkości dla smarów litowych w temperaturze niższej, co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami zarówno autora jak też podanymi w literaturze [10, 11, 55, 82]. Różnica w wartości naprężeń stycznych w obu tych smarach jest wyraźna pomimo, że smary CSW-1 i Industria ŁT4-EP-1 posiadają tę samą klasę konsystencji. Próbę wyjaśnienia tego zjawiska podjęto w podrozdziale 9.3.2.

8.3. Wyniki pomiarów dla kompleksowego smaru glinowego Aliten EP-1.

Na rysunku 8.7 i 8.8 przedstawiono zmianę wartości naprężeń stycznych w kompleksowym smarze glinowym Aliten EP-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania.



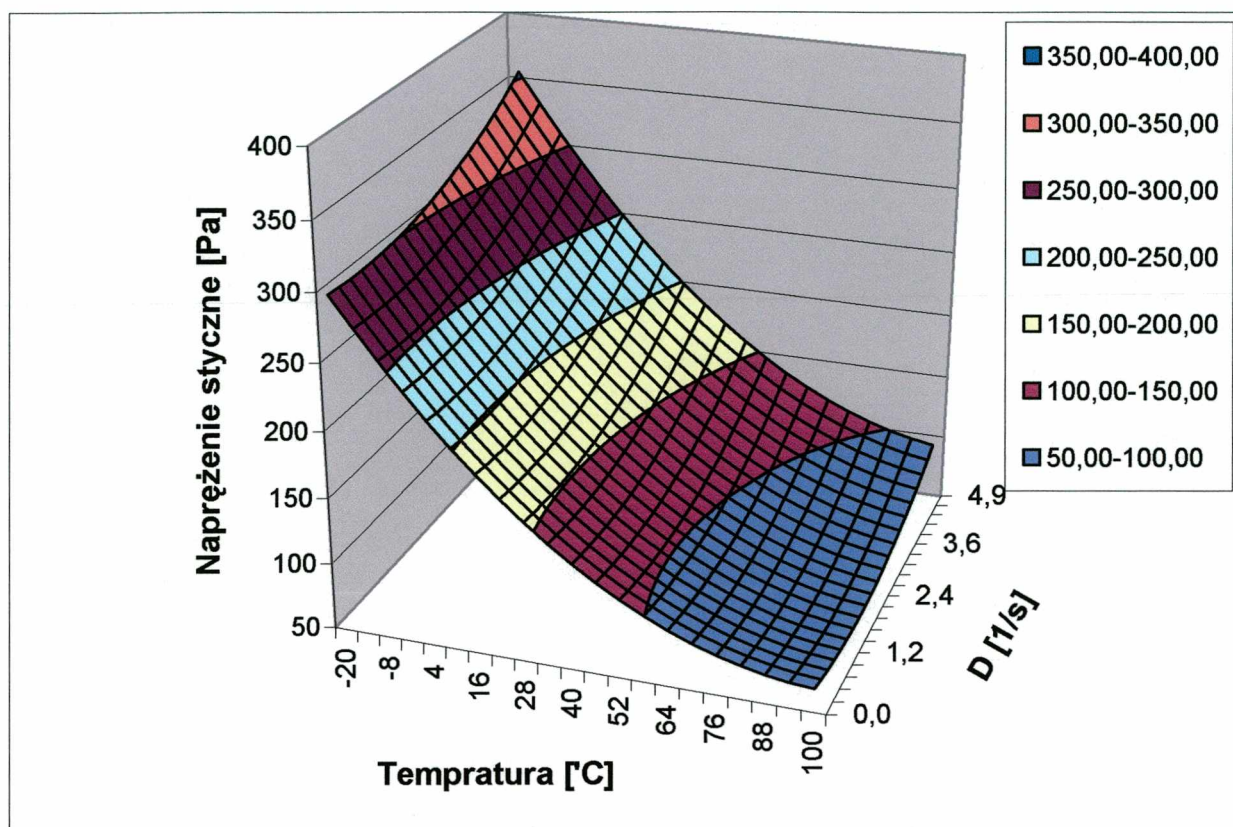
Rys. 8.7. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze glinowym Aliten EP-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z PVC.



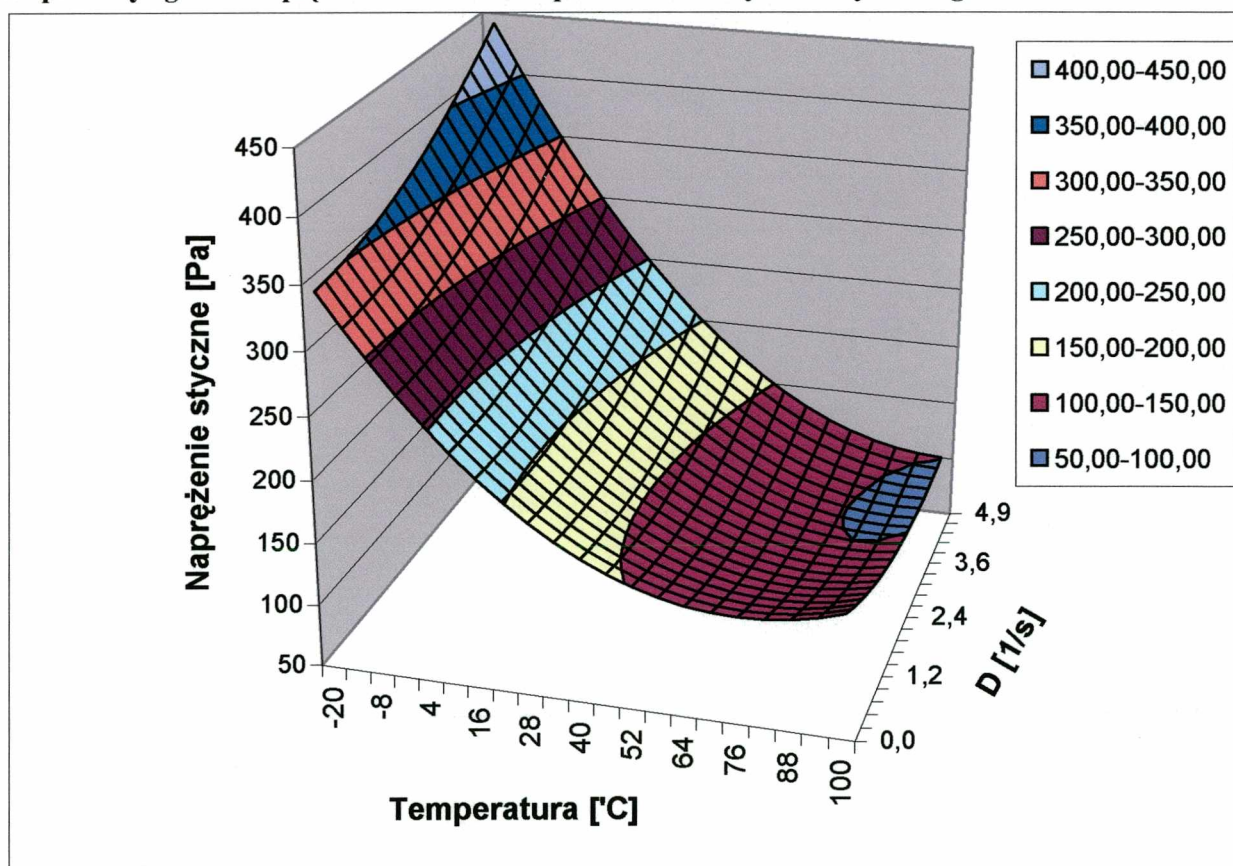
Rys. 8.8. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze glinowym Aliten EP-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z miedzi.

Z rysunków 8.7 i 8.8 wynika, że decydujący wpływ na kształtowanie się wartości naprężeń stycznych w smarze Aliten EP-1 ma temperatura, a gradient prędkości ścinania odgrywa tutaj mniejszą rolę. Nie widać też znacznych różnic w wartości naprężeń stycznych dla tego smaru w zależności od rodzaju materiału cylindra kontaktującego się ze smarem. Wartość naprężeń w pobliżu ścianki miedzianej jest porównywalna z wartościami tych naprężeń w pobliżu ścianki wykonanej z PVC.

Widać z tego, że struktura zagęszczacza glinowego kompleksowego nie sprzyja tworzeniu się warstwy przyściennej. Spowodowane jest to znaczną wielkością cząstki 12-hydroksystearynianobenzoesanu glinu, który pełni rolę zagęszczacza w tym smarze. Smar ten zachowuje się podobnie także w pobliżu ścianek cylindrów wykonanych ze stali i poliamidu, co widać na rysunkach 8.9 i 8.10. Wartość naprężeń stycznych dla tego smaru, w pobliżu ścianki stalowej nie różni się od wartości tych naprężeń w pobliżu ścianki wykonanej z poliamidu.



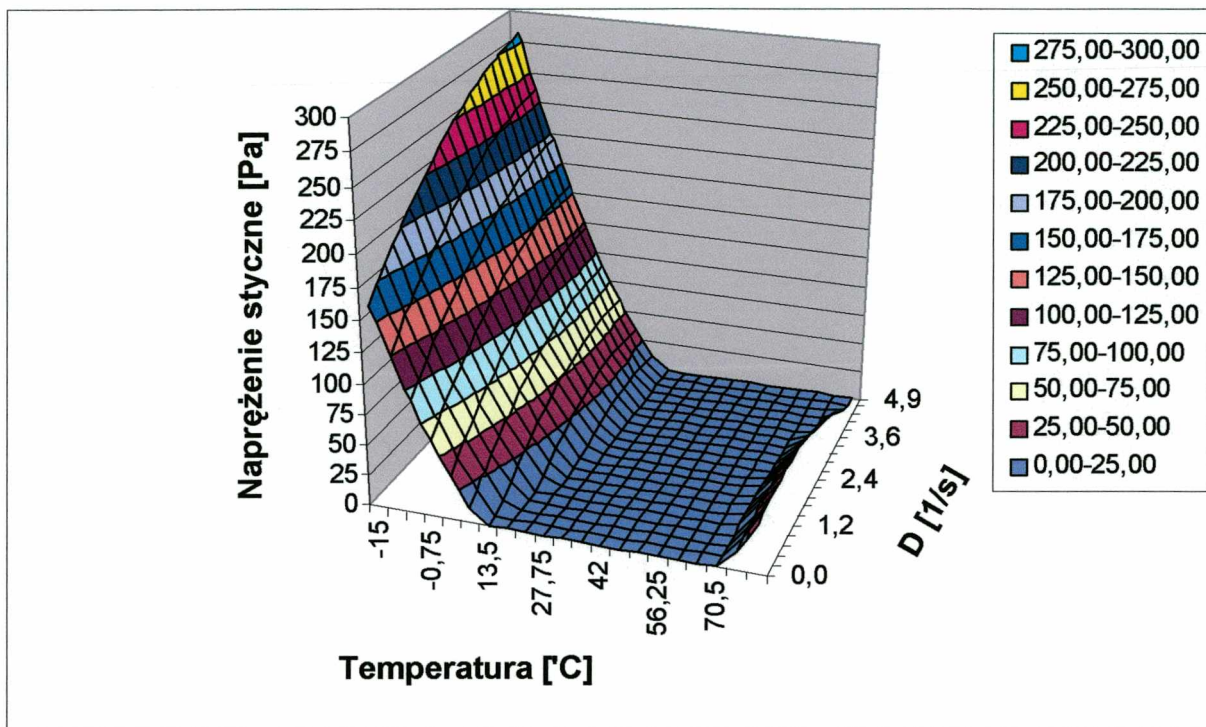
Rys. 8.9. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze glinowym Aliten EP-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra wykonanego ze stali.



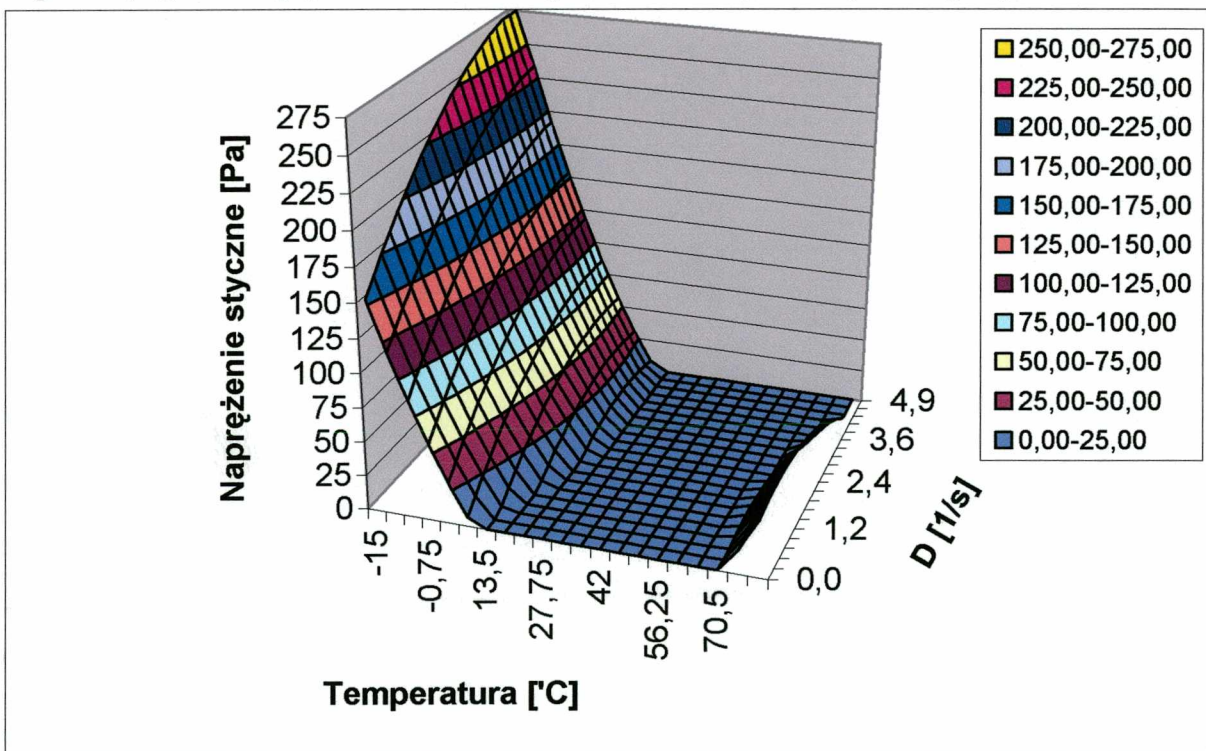
Rys. 8.10. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze glinowym Aliten EP-1 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z poliamidu.

8.4. Wyniki pomiarów dla smaru polimerowego Wikson EP-100.

Na rysunkach 8.11 i 8.12 przedstawiono zmianę wartości naprężeń stycznych w smarze polimerowym Wikson EP-100 w pobliżu ścianki poliamidowej i stalowej w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania.



Rys. 8.11. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze polimerowym Wikson EP-100 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z poliamidu.



Rys. 8.12. Zmiana wartości naprężeń stycznych w smarze polimerowym Wikson EP-100 w zależności od temperatury i gradientu prędkości ścinania D w pobliżu ścianki cylindra stalowego.

Smar ten wykazuje niższe wartości naprężeń stycznych, ponieważ jest smarem płynnym (klasa konsystencji 000) o lepkości znacznie niższej aniżeli smary CSW-1, Industria LT4-EP-1 i Aliten EP-1. Widać z wykresów, że na kształtowanie się wartości naprężeń stycznych w smarze Wikson EP-1 temperatura i gradient prędkości ścinania mają podobny wpływ. Wartości naprężeń stycznych i kształty wykresów przedstawione na rysunkach 8.11 i 8.12 są do siebie zbliżone i nie widać wyraźnych różnic pomiędzy wartościami naprężeń stycznych w pobliżu ścianki z poliamidu i w pobliżu ścianki stalowej. Powodem tego jest rodzaj zagęszczacza, którym jest wiskozator polimerowy znacznie mniej polarny aniżeli cząstki mydeł metalicznych. Wiskozator ten jest także związkiem wielkocząsteczkowym, którego masa mieści w zakresie od 50000 do 100000, co dodatkowo utrudnia ruchy takiej cząsteczki. Niepolarność cząstki zagęszczacza oraz jej rozmiary powodują, że smar Wikson EP-1 nie wytwarza warstwy przyściennej na powierzchniach metalowych. Obecność zagęszczacza tego typu przejawia się także wzrostem lepkości strukturalnej smaru w temperaturze wyższej, co widać na rysunkach 8.11 i 8.12. W temperaturze niższej cząstki wiskozatorów są skręcone spiralnie i zawieszone w oleju w stanie koloidalnym. Wzrost temperatury powoduje, że rozpuszczają się one w oleju i następuje rozprostowanie ich łańcuchów na całą długość. Zwiększa się w ten sposób powierzchnia kontaktu dodatek – olej, hamując ruchliwość oleju i zwiększając tarcie wewnętrzne pomiędzy cząsteczkami. Powoduje to wzrost wartości lepkości i naprężeń stycznych podczas ścinania smaru [64], co jest widoczne na rysunkach 8.11 i 8.12 w zakresie temperatury powyżej 70 °C. W miarę wzrostu gradientu prędkości ścinania efekt ten zanika, ponieważ intensywne ścinanie podczas przepływu powoduje zmniejszenie wymiarów cząstek wiskozatorów, a przez to pogorszenie jakości działania tych dodatków [64].

8.5. Wnioski.

Wyniki badań wstępnych pokazały, że zjawiska przyścienne w smarach z polarnymi zagęszczaczami metalicznymi ujawniają się w zakresie niższych wartości gradientów prędkości ścinania i w temperaturze niższej. Zatem otrzymane wyniki badań doświadczalnych wstępnych nad zjawiskami związanymi z formowaniem się warstwy przyściennej w smarach, plastycznych pozwalają ustalić zakres temperatury i gradientu prędkości ścinania do wykonania kolejnych badań dotyczących tych zjawisk. Na podstawie przedstawionych w tym rozdziale wyników badań można sformułować następujące wnioski.

1. W smarach Industria LT4-EP1 i CSW-1 zarejestrowano niższe wartości naprężeń stycznych w pobliżu ścianek cylindrów wykonanych z metalu od wartości tych naprężeń, które zarejestrowano w pobliżu ścianek cylindrów wykonanych z tworzyw sztucznych. Różnice w wartościach naprężeń stycznych widoczne są w zakresie niskich wartości gradientów prędkości ścinania i w niskiej temperaturze.
2. W miarę wzrostu temperatury i gradientu prędkości ścinania różnice w wartościach naprężeń stycznych w smarach w zależności od rodzaju materiału ścianki zanikają.
3. W smarach polimerowym Wikson EP-100 i glinowym Aliten EP-1 nie zaobserwowano istotnych różnic w wartościach naprężeń stycznych rejestrowanych w pobliżu powierzchni ścianek wykonanych z różnych materiałów.

9. Wyniki doświadczalnych badań podstawowych nad zmianami wartości naprężeń stycznych w warstwie przyściennej smarów plastycznych.

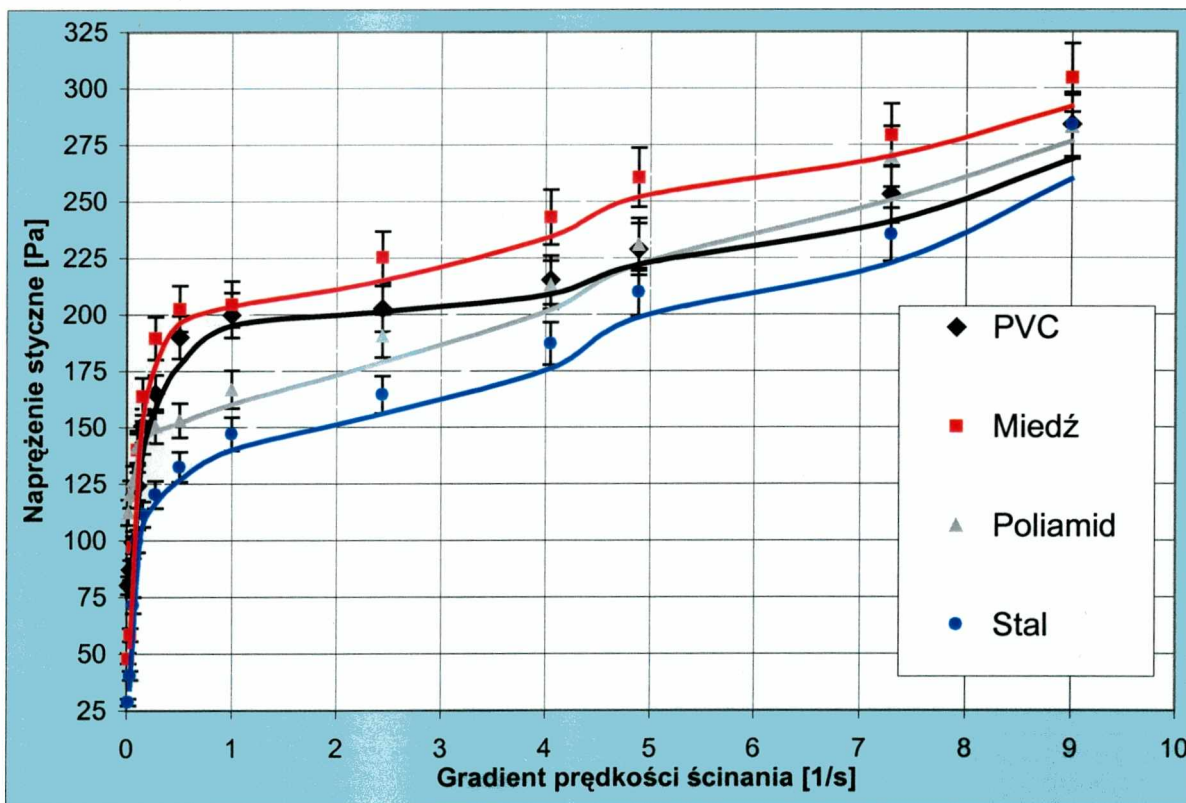
9.1. Zależność wartości naprężeń stycznych od gradientu prędkości ścinania.

Pomiary przeprowadzono w reometrze rotacyjnym Rheotest 2.1 w temperaturze 25 °C. Wysokość chropowatości powierzchni cylindrów wynosiła $Ra = 0,8 \mu\text{m}$. Opis stanowiska badawczego i metodyki pomiarów podano w rozdziale 7.3. Na rysunkach od 9.1 do 9.6 przedstawiono wyniki badań opracowane statystycznie na podstawie pięciokrotnie powtórzonych pomiarów.

Smar wapniowy CSW-1

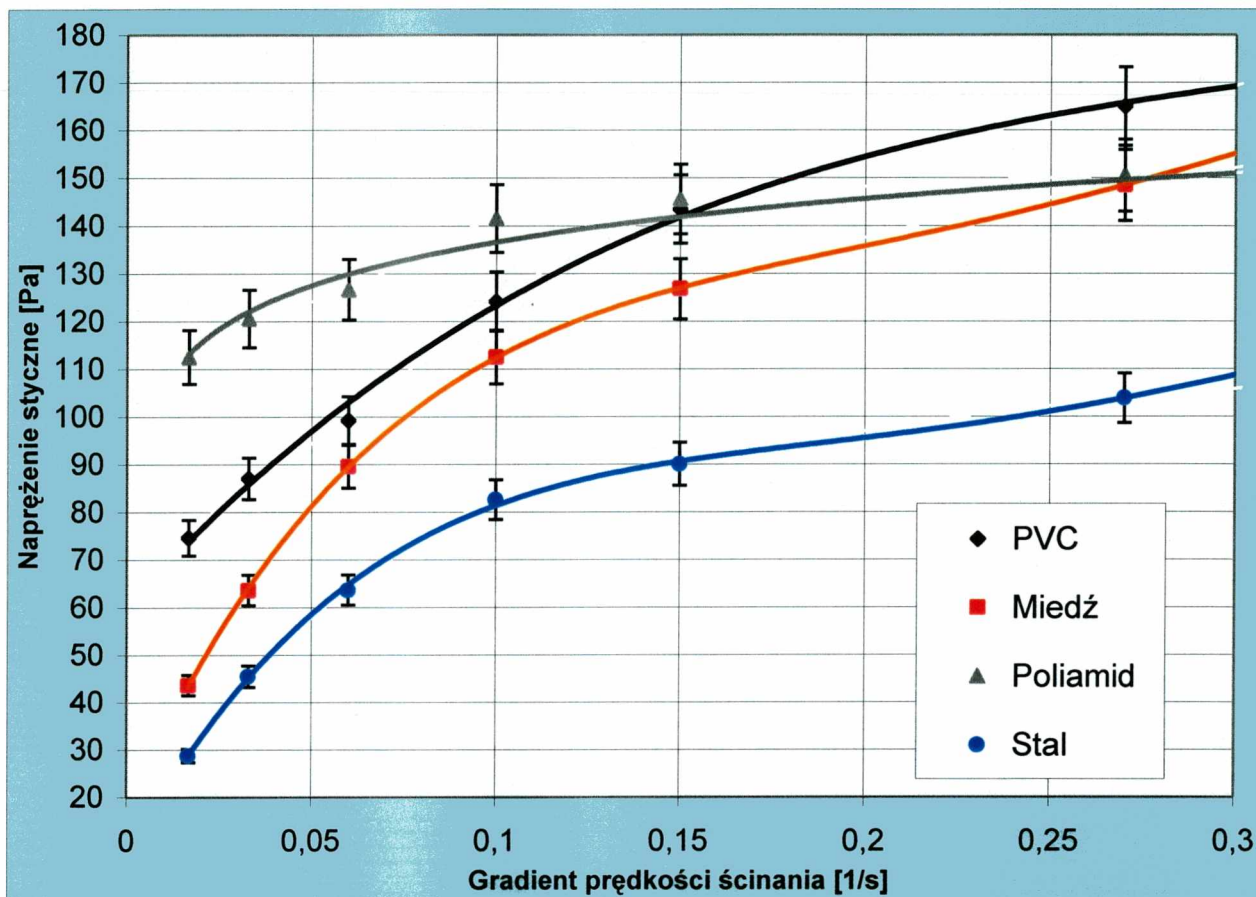
Wyniki pomiarów zmian wartości naprężeń stycznych w zależności od gradientu prędkości ścinania smaru wapniowego CSW-1 przedstawiono na rysunkach 9.1 i 9.2.

Z rysunków tych wynika, że dla wyższych wartości gradientu prędkości ścinania różnice w wartościach naprężeń stycznych zanikają, a ich przyrosty nie są już tak duże jak dla niższych wartości tego gradientu. Na rysunku 9.1 widać także przegięcie krzywych w zakresie niższych wartości gradientu prędkości ścinania, a to wskazuje na istnienie dwóch stref w smarze. Smar ten rozdzielił się na warstwę przyścienną i pozostałą masę smaru. Taki przebieg zmian wartości naprężeń stycznych jest zgodny z wynikami podawanymi w literaturze [24, 25, 31, 32].



Rys. 9.1. Zmiana wartości naprężeń stycznych w funkcji gradientu prędkości ścinania w smarze wapniowym CSW-1. Temperatura pomiaru = 25 °C.

W zakresie niższych wartościach gradientu prędkości ścinania wyraźnie widać, że w pobliżu ścianek metalowych wartości naprężeń stycznych w smarze CSW-1 są niższe aniżeli w pobliżu ścianek wykonanych z tworzyw sztucznych (rysunek 9.2).



Rys. 9.2. Zmiana wartości naprężeń stycznych dla niskich gradientów prędkości ścinania w smarze wapniowym CSW-1. Temperatura pomiaru = 25 °C.

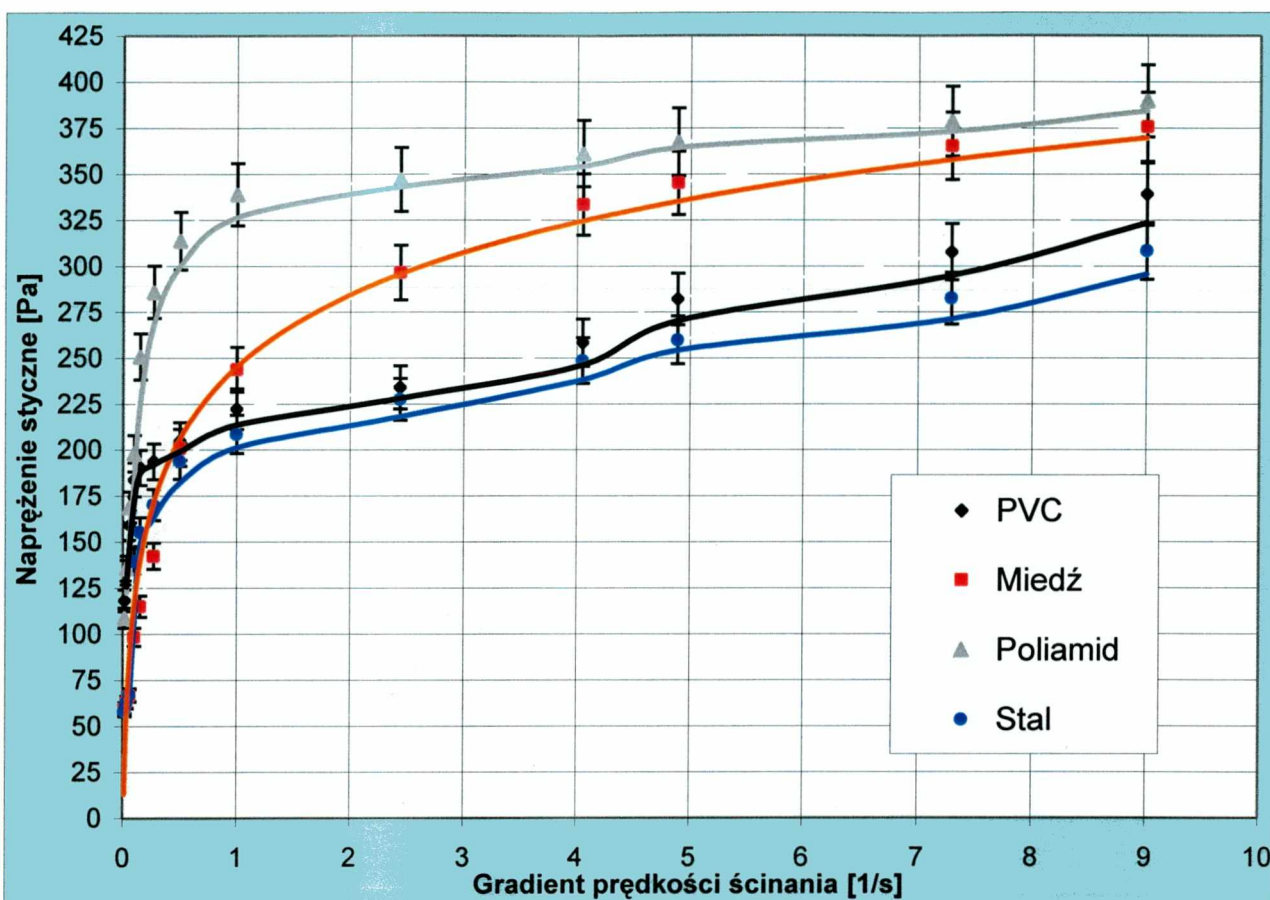
Zarejestrowany spadek wartości naprężeń stycznych w pobliżu polarnych ścianek metalowych spowodowany jest powstawaniem warstwy przyściennej w smarze wapniowym CSW-1, gdyż smar ten posiada zagęszczacz polarny, którym jest uwodnione mydło wapniowe.

Kompleksowy smar litowy Unilit ŁT4 – EP1

Wyniki pomiarów zmian wartości naprężeń stycznych dla kompleksowego smaru litowego Unilit ŁT4 – EP1 przedstawiono na rysunkach 9.3 i 9.4.

Widać wyraźnie wpływ warstwy przyściennej, której istnienie w tym smarze powoduje przegięcie krzywej zależności naprężeń stycznych od gradientu prędkości ścinania podobnie jak w wypadku smaru wapniowego CSW – 1 (rysunek 9.3).

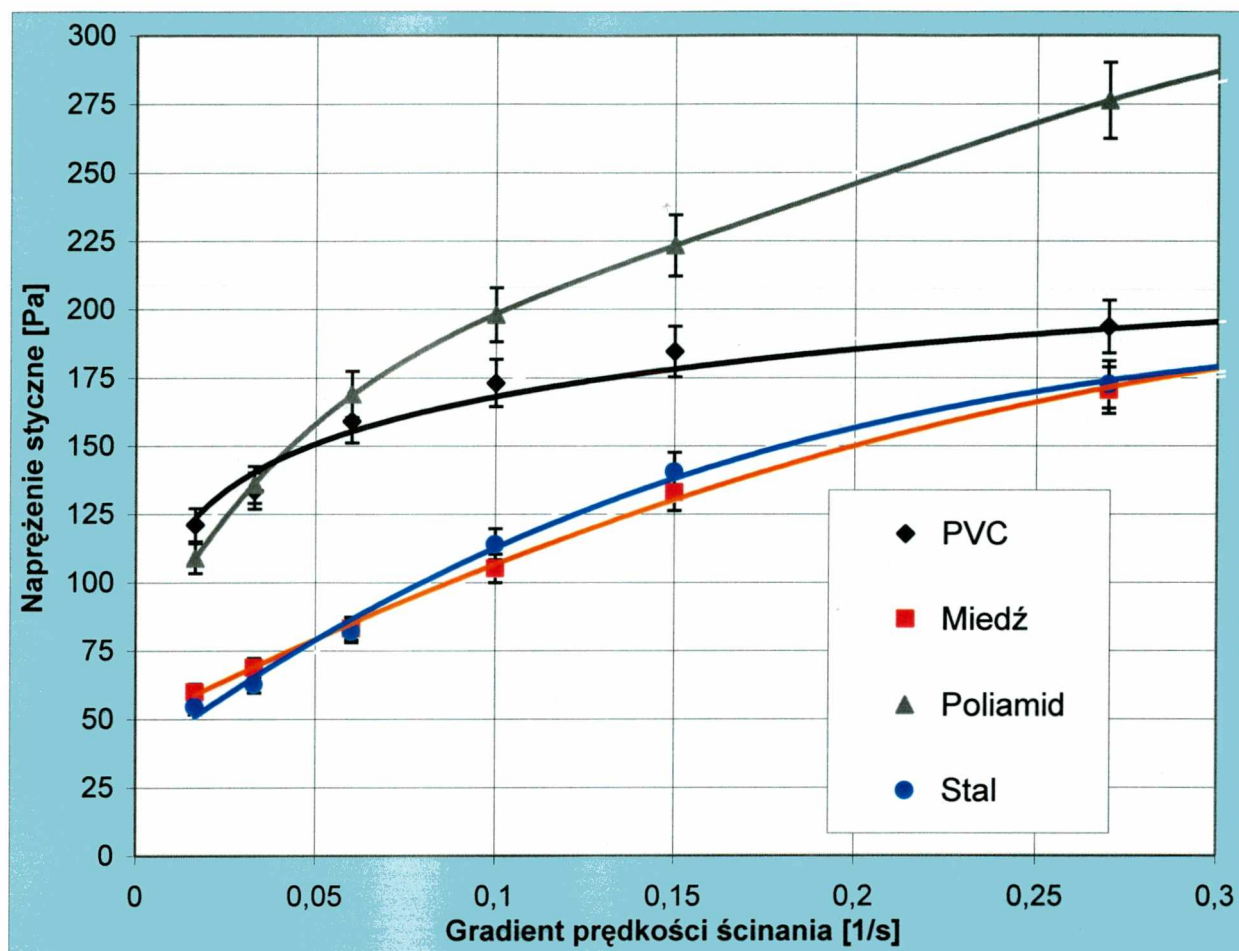
W zakresie wyższych wartości gradientów prędkości ścinania różnice w wartościach naprężeń stycznych rejestrowanych w pobliżu poszczególnych cylindrów maleją, a ich przyrosty nie są już tak duże jak w zakresie gradientów niższych. Jest to przebieg podobny jak dla smaru CSW – 1, co widać na rysunku 9.3.



Rys. 9.3. Zmiana wartości naprężeń stycznych w funkcji gradientu prędkości ścinania w kompleksowym smarze litowym Unilit ŁT4 – EP1. Temperatura pomiaru = 25 °C.

W zakresie niskich wartości gradientu prędkości ścinania zaznacza się spadek wartości naprężeń stycznych w pobliżu polarnych ścianek metalowych co widać na rysunku 9.4. Smar ten posiada zagęszczacz polarny, a zatem podobnie jak w wypadku smaru wapniowego CSW – 1 na powierzchniach metalowych powstaje warstwa przyścienna.

Smar Unilit ŁT4 – EP1 jest zagęszczony kompleksowym mydłem litowym, które ma w składzie oprócz 12-hydroksystearynianu litu także inne rodniki kwasów organicznych o mniejszej liczbie atomów węgla w cząsteczce oraz sole litu z kwasami o krótszym łańcuchu węglowym, które także są dipolami. Związki dipolowe o krótszym łańcuchu węglowym mają lepsze możliwości przemieszczania się do ścianki polarnej, dlatego w smarze Unilit ŁT4 – EP1 spadek wartości naprężeń stycznych jest bardziej widoczny aniżeli w smarze CSW-1. Na rysunku 9.4 widać rozwarstwienie się krzywych wartości naprężeń stycznych przy gradientach prędkości ścinania poniżej $0,3 \text{ s}^{-1}$ w zależności od rodzaju materiału ścianki. Naprężenia zarejestrowane w pobliżu powierzchni metalowych są tutaj wyraźnie niższe.



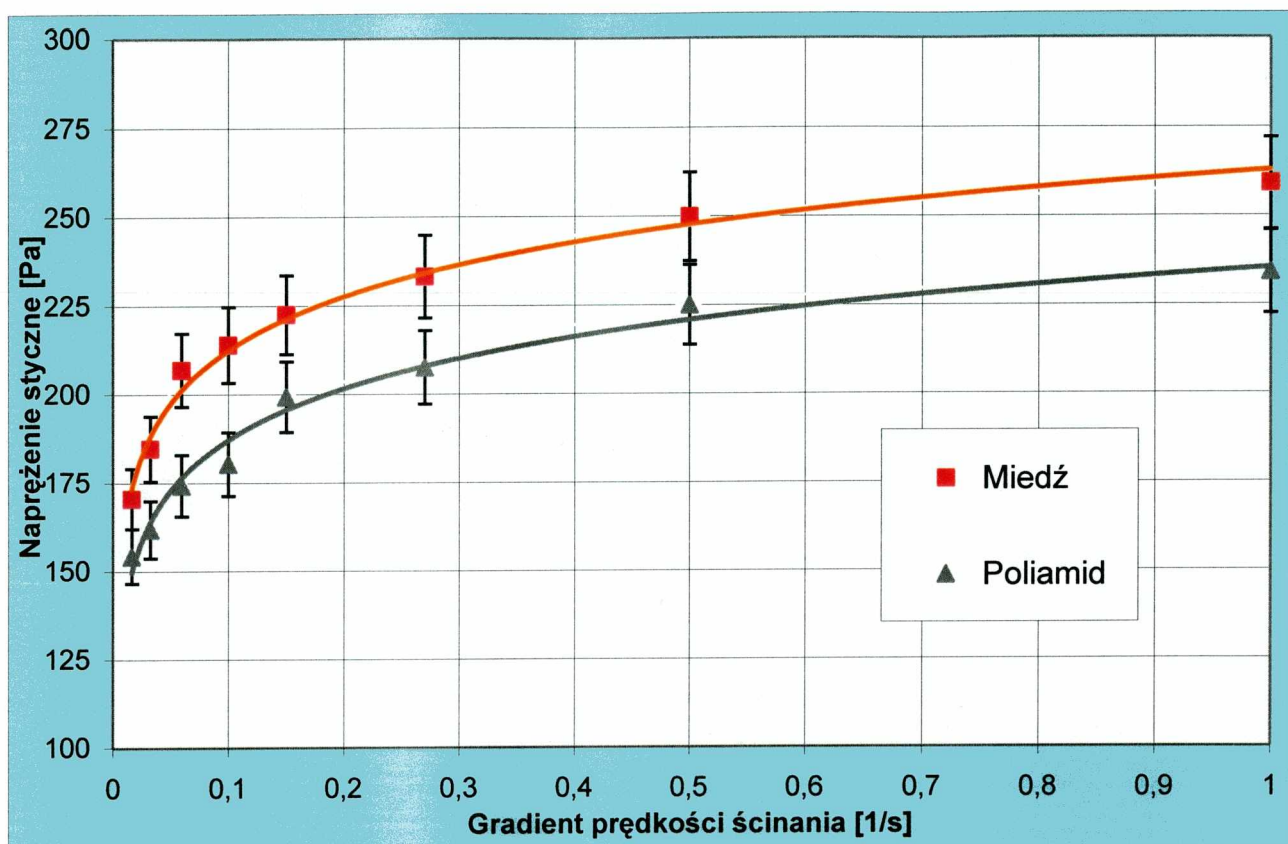
Rys. 9.4. Zmiana wartości naprężeń stycznych dla niskich gradientów prędkości ścinania w kompleksowym smarze litowym Unilit ŁT4 – EP1. Temperatura pomiaru = 25 °C.

Najwyższą wartość naprężenia stycznego w zakresie niskich gradientów prędkości ścinania zarejestrowano w pobliżu ścianki wykonanej z PVC. W pobliżu powierzchni metalowych rejestrowane wartości naprężeń stycznych są znacznie niższe i do siebie zbliżone.

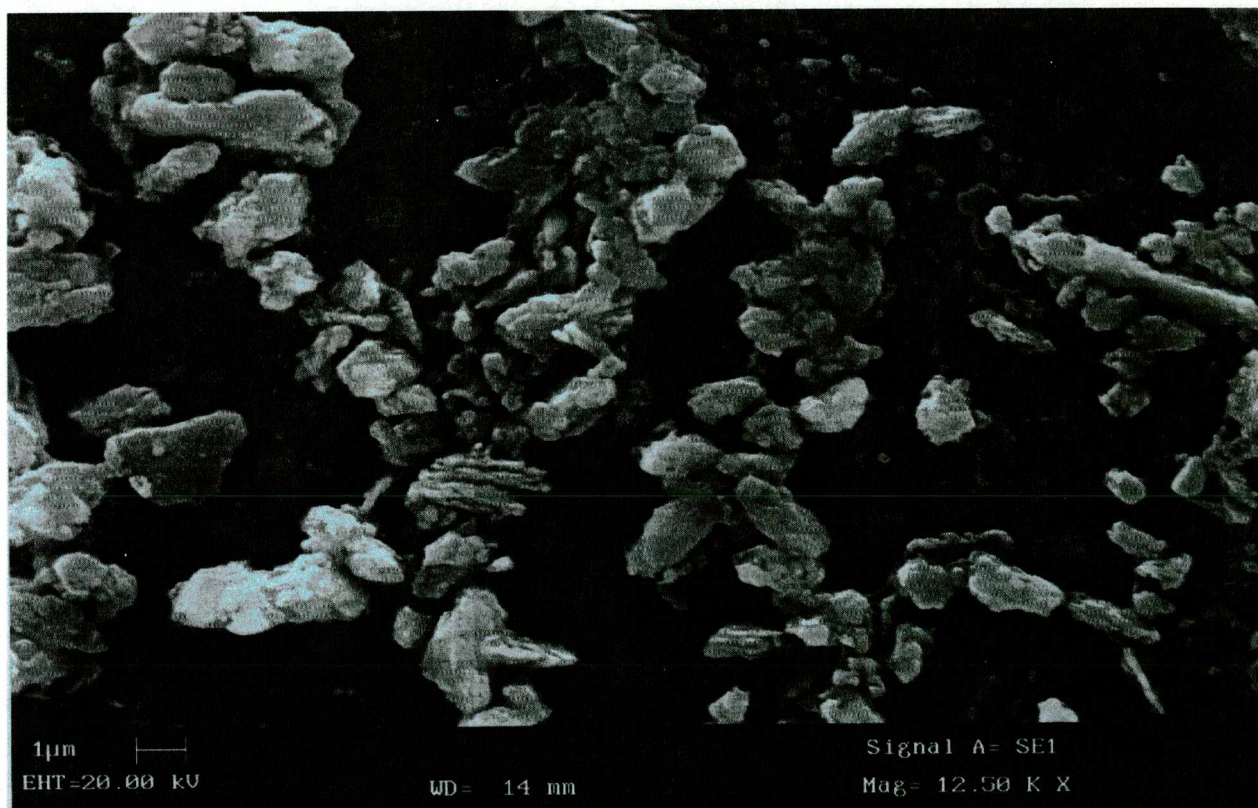
Smar bentonitowy Bentor 2

Wyniki pomiarów zmian wartości naprężeń stycznych dla smaru bentonitowego Bentor 2 przedstawiono na rysunkach 9.5 i 9.7.

Wartości naprężeń stycznych, w zakresie niskich wartości gradientu prędkości ścinania, które zarejestrowano w smarze Bentor 2 w pobliżu ścianki cylindra miedzianego i poliamidowego nie różnią się znacząco (rysunek 9.5). Spowodowane jest to obecnością w tym smarze niepolarnego zagęszczacza iłowego. Kolejnym czynnikiem utrudniającym powstawanie warstwy przyściennej w tym smarze są rozmiary cząstek zagęszczacza, gdyż jak stwierdzono podczas badań na skaningowym mikroskopie elektronowym zagęszczacz ten ma postać płytek o wymiarach ok. 2 - 3 μm tworzących skupiska o rozmiarach powyżej 20 μm (rysunek 9.6).

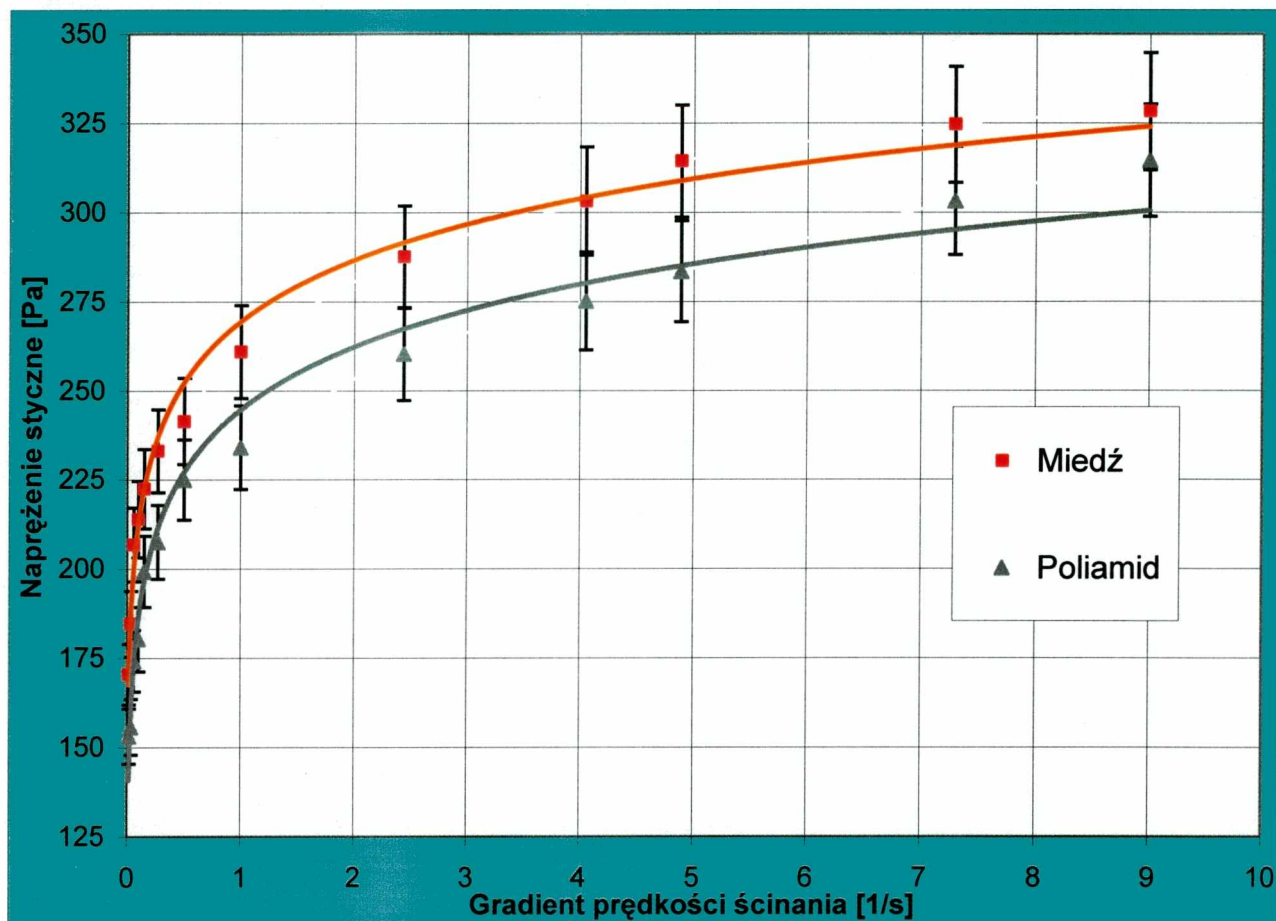


Rys. 9.5. Zmiana wartości naprężeń stycznych dla niskich gradientów prędkości ścinania w smarze bentonitowym Bentor 2. Temperatura pomiaru = 25 °C.



Rys. 9.6. Struktura zagęszczacza smaru bentonitowego Bentor 2. Obraz uzyskano za pomocą mikroskopu skaningowego SEM firmy Leo.

Jak wykazały pomiary grubość warstwy przyściennej (patrz rozdział 10) w pobliżu ścianki wykonanej z miedzi wynosi ok. 65 μm , natomiast wysokość strefy powierzchniowej wynosi ok. 15 μm . Widać z tego, że rozmiary płytek bentonitu dodatkowo utrudniają tworzenie się warstwy przyściennej, ponieważ są one podobnego rzędu, co wysokość tej warstwy. Rozmiary płytek bentonitu utrudniają także ich ruch w oleju bazowym, a zatem smar Bantor - 2 warstwy przyściennej nie wytwarza.



Rys. 9.7. Zmiana wartości naprężeń stycznych w funkcji gradientu prędkości ścinania w smarze bentonitowym Bantor 2. Temperatura pomiaru = 25 °C.

W zakresie wyższych wartości gradientów prędkości ścinania nie widać istotnych różnic w wartościach naprężeń stycznych rejestrowanych w pobliżu ścianek poszczególnych cylindrów, podobnie jak w wypadku smarów CSW –1 i Unilit LT4-EP1, co widać na rysunku 9.5

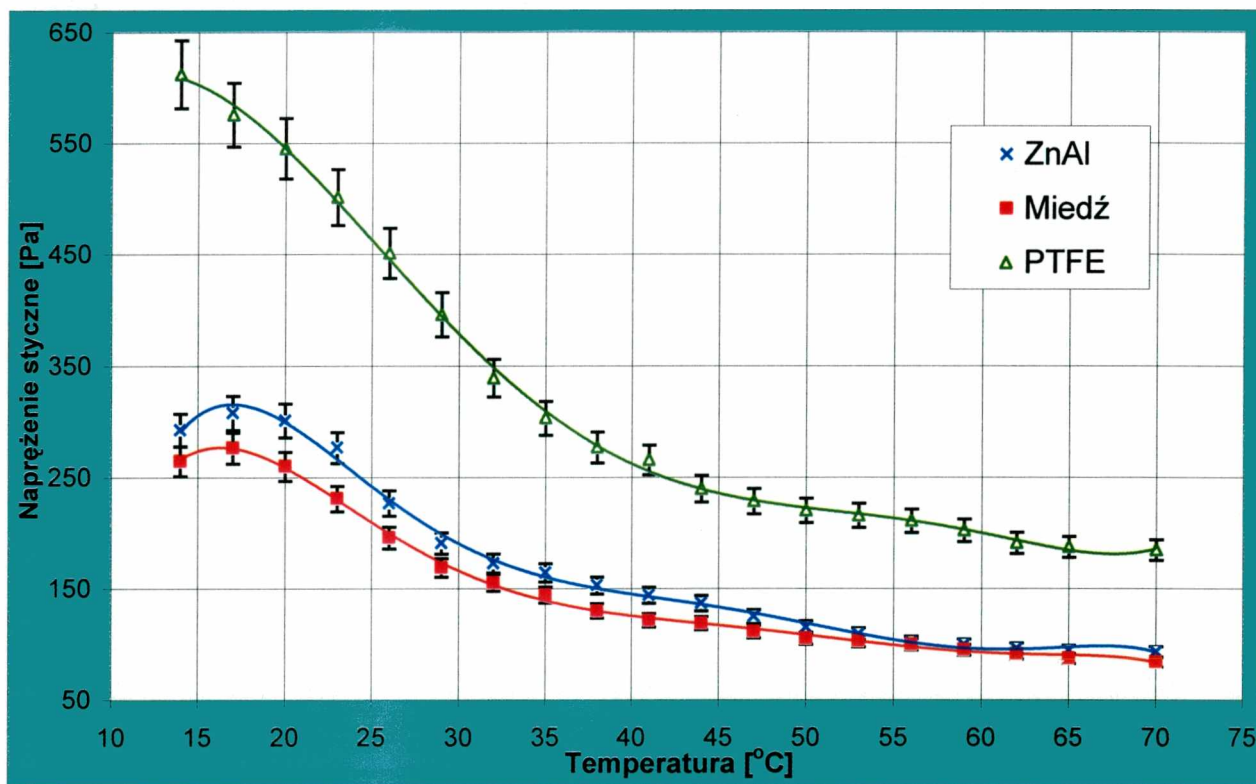
Wyniki badań przedstawione w tym podrozdziale dowodzą, że zjawiska przyścienne ujawniają się dla niższych wartości gradientów prędkości ścinania, tzn. wówczas kiedy smar płynie tuż przy ścianie.

9.2. Wpływ temperatury i rodzaju materiału ścianki na rozkład naprężeń stycznych.

Pomiary przeprowadzono w reometrze rotacyjnym Rheotest 2.1 przy gradiencie prędkości ścinania smaru $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$. Jak wykazały wcześniejsze badania smar plastyczny przy małej wartości gradientu prędkości ścinania płynie jedynie w warstwie przyściennej. Wysokość chropowatości cylindrów pierwszej grupy była równa $Ra = 0,8 \text{ }\mu\text{m}$, a drugiej grupy $Ra = 0,6 \text{ }\mu\text{m}$. Wykresy zamieszczone na rysunkach od 9.8 do 9.15 sporządzono na podstawie średnich wartości z trzech pomiarów. Poniżej zamieszczono wyniki pomiarów i analizę tych wyników dla skojarzeń różnych smarów ze ściankami cylindrów wykonanych z różnych materiałów.

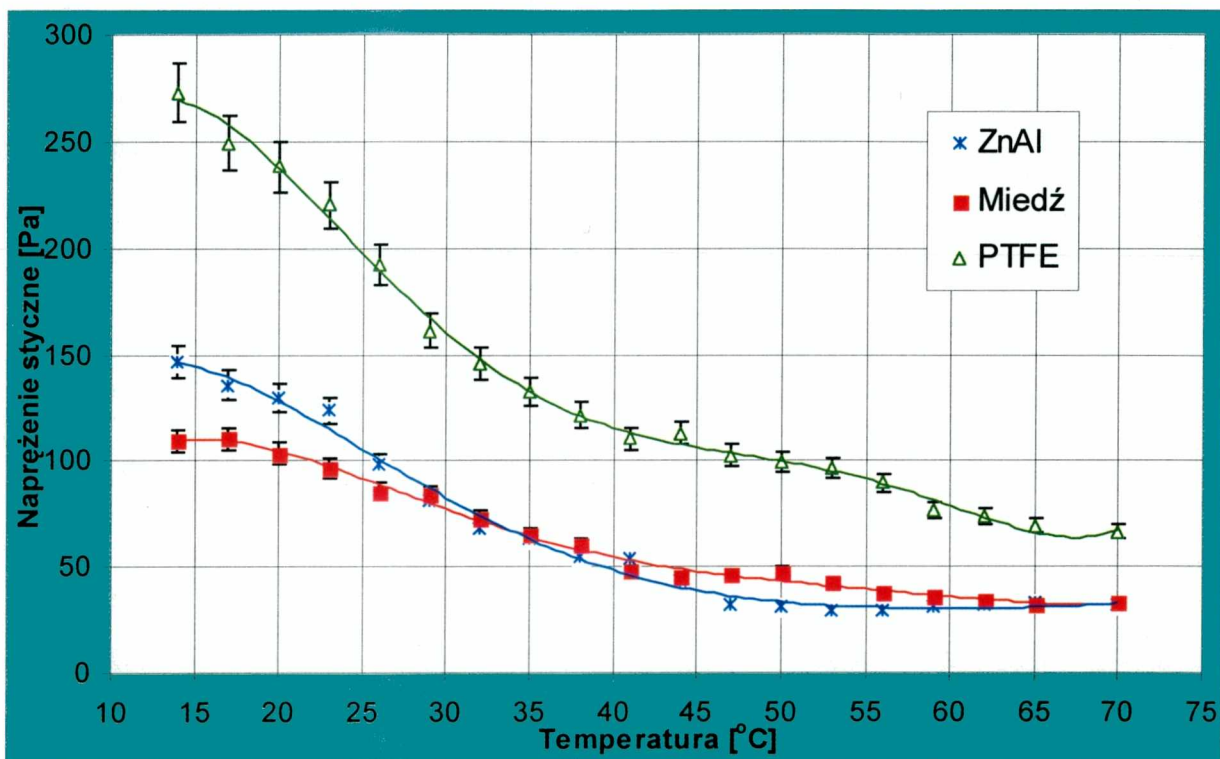
Smary wapniowe.

Jak widać na zamieszczonych rysunkach przedstawiających wyniki pomiarów naprężeń stycznych w smarach wapniowych, STP i Grafitowanym wartości tych naprężeń są niższe dla smarów w pobliżu powierzchni ścianek cylindrów metalowych. Powierzchnie metalowe posiadają centra aktywne przyciągające cząstki zagęszczaczy polarnych, czego efektem jest wytworzenie na tych powierzchniach warstwy przyściennej.



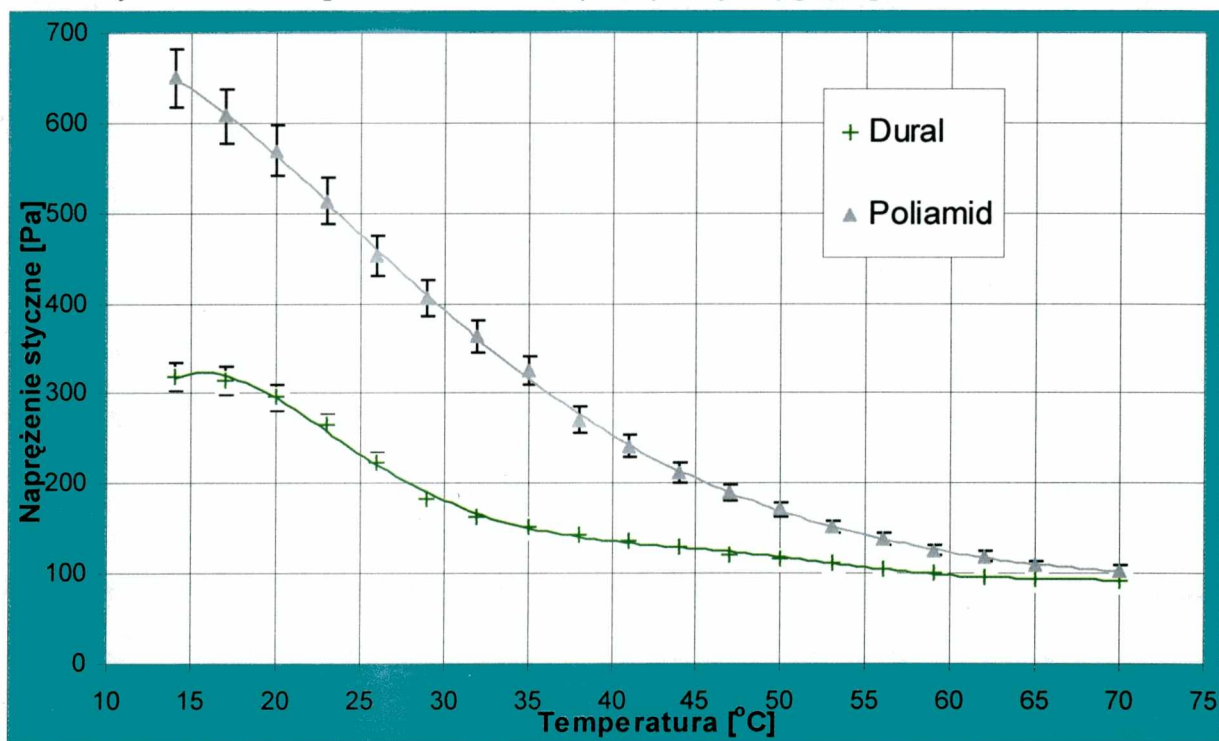
Rys. 9.8. Zmiana wartości naprężeń stycznych przy ściankach wykonanych z różnych materiałów w funkcji temperatury dla smaru wapniowego Grafitowanego. Chropowatość powierzchni ścianek $Ra = 0,8 \text{ }\mu\text{m}$, gradient prędkości ścinania smaru $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$ [8].

Brak tej warstwy powoduje wyższe opory ruchu cylindrów wykonanych z tworzyw sztucznych zanurzonych w tych samych smarach. Jest to przyczyną zarejestrowania wyższej wartości naprężeń stycznych dla smarów wapniowych w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z PTFE (rysunki 9.8 i 9.9).



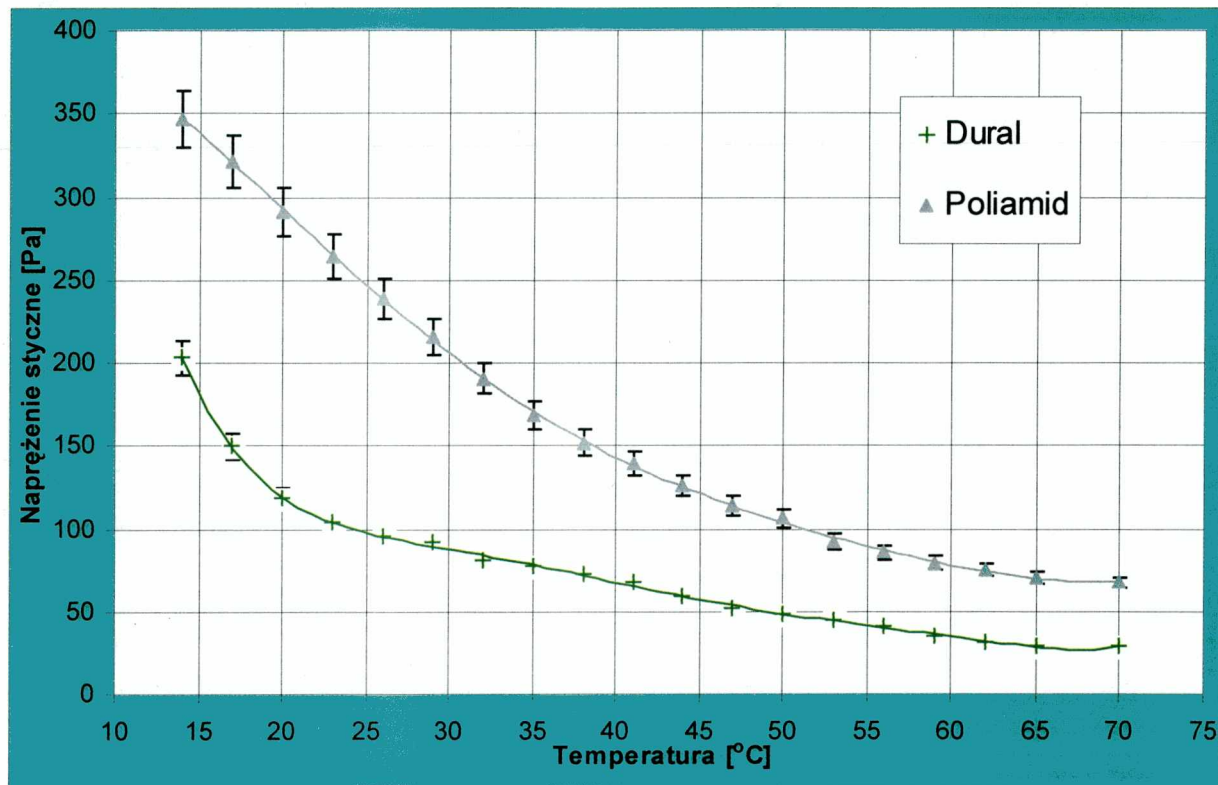
Rys. 9.9. Zmiana wartości naprężeń stycznych przy ściankach wykonanych z różnych materiałów w funkcji temperatury dla smaru wapniowego STP. Chropowatość powierzchni ścianek $R_a = 0,8 \mu\text{m}$, gradient prędkości ścinania smaru $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$ [8].

W wypadku naprężeń stycznych występujących w smarach wapniowych w pobliżu ścianek cylindrów o chropowatości $R_a = 0,6 \mu\text{m}$, sytuacja wygląda podobnie



Rys. 9.10. Zmiana wartości naprężeń stycznych przy ściankach wykonanych z różnych materiałów w funkcji temperatury dla smaru wapniowego Grafitowanego. Chropowatość powierzchni ścianek $R_a = 0,6 \mu\text{m}$, gradient prędkości ścinania smaru $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$ [8].

Naprężenie styczne w badanych smarach w pobliżu ścianki cylindra duralowego jest niższe aniżeli w pobliżu ścianki cylindra poliamidowego.



Rys. 9.11. Zmiana wartości naprężeń stycznych przy ściankach wykonanych z różnych materiałów w funkcji temperatury dla smaru wapniowego STP. Chropowatość powierzchni ścianek $R_a = 0,8 \mu\text{m}$, gradient prędkości ścinania smaru $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$ [8].

Powstająca w obszarze kontaktu smaru ze ścianką cylindra (analogiczne zjawisko powinno mieć miejsce na powierzchni roboczej w węźle ślizgowym lub przy ścianie przewodu smarowego) warstwa przyścienna powoduje, że podczas ścinania smaru ma miejsce poślizg w tej warstwie. Jest on równy różnicy prędkości pomiędzy prędkością przepływu smaru wytwarzającego warstwę przyścienną oraz przepływu identycznego (umownego) smaru, który tej warstwy nie wytwarza [25]. W miarę wzrostu temperatury wartość naprężeń stycznych maleje, co jest zgodne z wynikami badań podawanych w literaturze [25]. Maleje też różnica w wartościach tych naprężeń.

Wartości naprężeń stycznych w smarach wapniowych w pobliżu powierzchni wykonanych z metali i tworzyw sztucznych różnią się nie tylko wartościami, ale i kształtem przebiegu krzywych tych naprężeń. W pobliżu powierzchni ścianek wykonanych z tworzyw sztucznych spadek naprężeń jest równomierny i w temperaturze wyższej ulega stabilizacji. W pobliżu metali tak nie jest, gdyż w początkowej fazie spadek ten jest niewielki, a nawet występuje widoczny wzrost i maksima. Jest to wyraźny efekt dla par smar Grafitowny + miedź, ZnAl i dural (rysunek 9.8 i 9.10). Dla smaru STP widoczne jest to szczególnie w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z miedzi (rysunek 9.9)

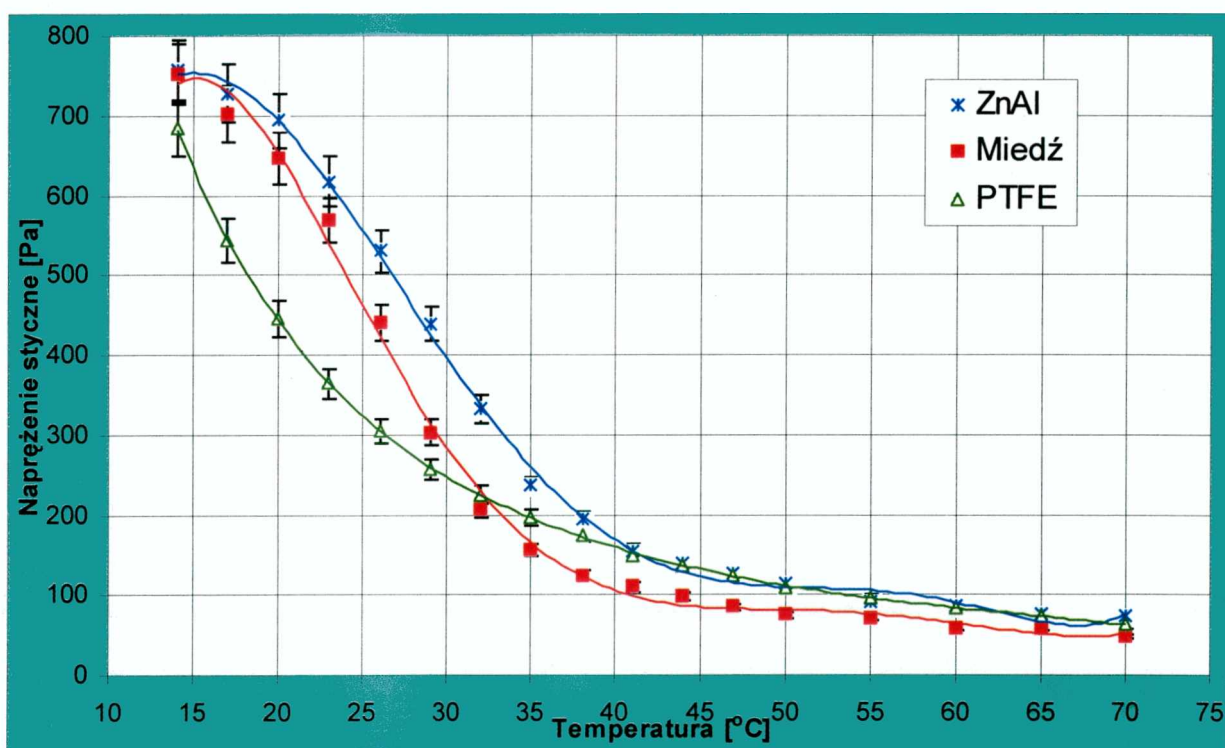
Zjawisko powstawania maksimum na krzywych można wyjaśnić w oparciu o analizę zjawisk zachodzących w warstwie przyścienną oraz o wzór Kessoma (6.1). Jak wynika z tego wzoru energia oddziaływania pomiędzy dipolami maleje w miarę wzrostu temperatury, co powoduje odrywanie się zaadsorbowanych na metalowej powierzchni polarnych łańcuchów zagęszczacza i innych związków polarnych. Część oderwanych od ścianki cylindra związków

pozostaje w sąsiedztwie tej ścianki, powodując wzrost lepkości w najbliższym jej rejonie. Pozostała część związków zaczyna dyfundować do obszaru strefy zubożonej zwiększając w ten sposób jej lepkość, lub też likwidując tę strefę. Wzrost naprężeń stycznych w wyniku tego zjawiska nie jest trwały i w miarę dalszego wzrostu temperatury następuje spadek tych naprężeń, a następnie ich stabilizacja.

W wypadku badanych smarów wapniowych dodatkowo widać, że różnice w wartości naprężeń stycznych w pobliżu metali i tworzyw są wyższe dla smaru Grafitowanego aniżeli dla smaru STP. Można to tłumaczyć faktem, że smar Grafitowany jest smarem o wyższym stopniu konsystencji i ma on wyższe stężenie zagęszczacza aniżeli smar STP. Smar Grafitowany oprócz zagęszczacza polarnego ma w swoim składzie także wypełniacz w postaci grafitu, który również jest polarny. Jak wynika z danych literaturowych [28] grafit ma istotny wpływ na powstawanie warstwy przyściennej i jest przyciągany do ścianki metalowej. Stąd wniosek, że zagęszczacz polarny współdziała z wypełniaczem polarnym w tworzeniu warstwy przyściennej.

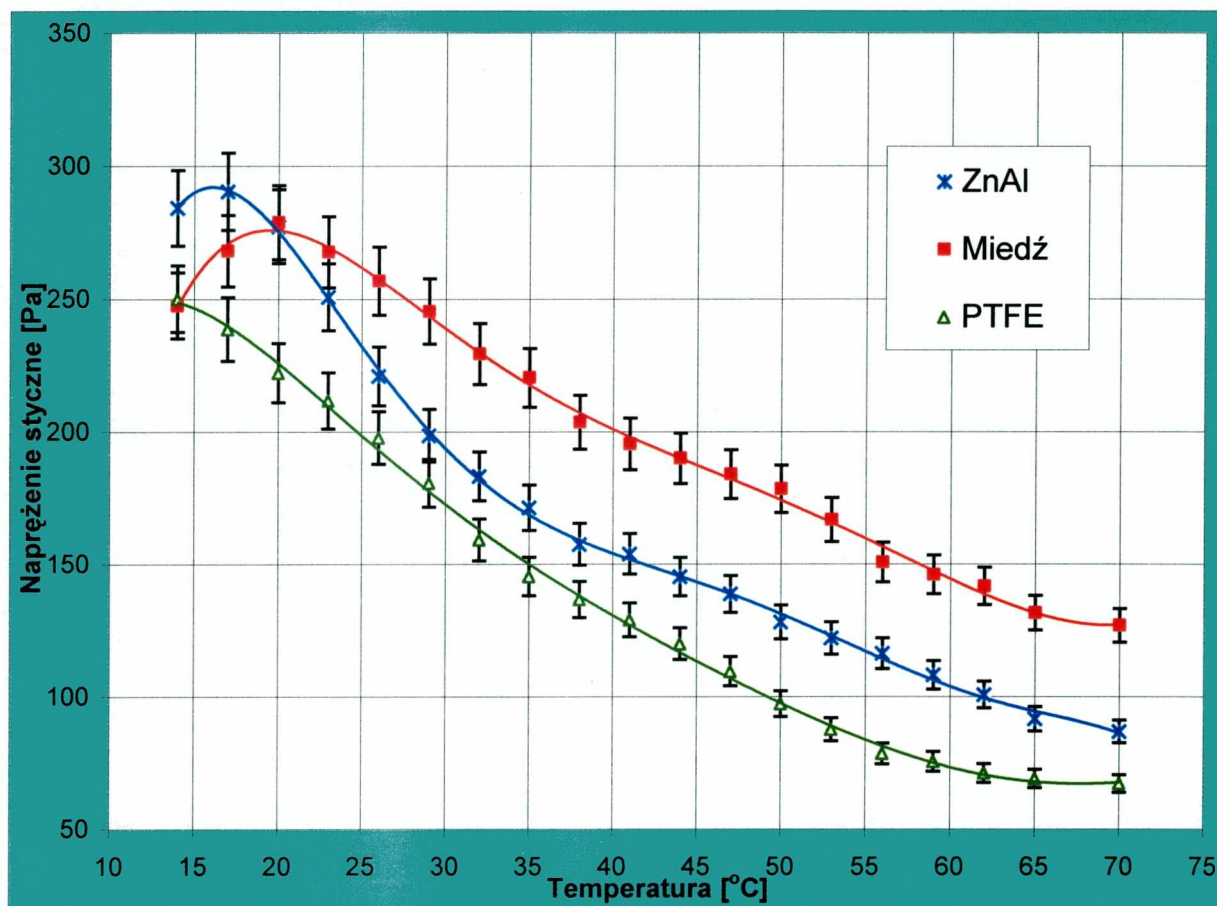
Smary litowe.

Smary litowe w pobliżu powierzchni ścianek cylindrów o chropowatości $R_a = 0,8 \mu\text{m}$ zachowują się inaczej aniżeli smary wapniowe. Dla obu badanych smarów wartość naprężeń stycznych w pobliżu ścianki z PTFE (teflonowej) jest najniższa. Takie zachowanie się smarów litowych w pobliżu cylindra wykonanego z PTFE zauważono już wcześniej [26]. PTFE nie jest tworzywem polarnym, wobec tego za efekt ten nie mogą być odpowiedzialne zjawiska związane z powstawaniem warstwy przyściennej w smarach. Zjawisko to wygląda podobnie w odniesieniu do smaru LT4-S3, który także wykazuje niewielką wartość naprężeń stycznych w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE.



Rys. 9.12. Zmiana wartości naprężeń stycznych przy ściankach wykonanych z różnych materiałów w funkcji temperatury dla smaru litowego LT-43. Chropowatość powierzchni ścianek $R_a = 0,8 \mu\text{m}$, gradient prędkości ścinania smaru $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$ [8].

Oba badane smary litowe wykazują bardziej równomierny spadek naprężeń stycznych w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE (teflon) aniżeli w pobliżu ścianek metalowych. Na rysunkach 9.12 i 9.13 widoczne są maksima wartości naprężeń stycznych zarejestrowanych w pobliżu powierzchni ścianek metalowych. Mechanizm powstawania ekstremów jest taki sam jak dla smarów wapniowych.

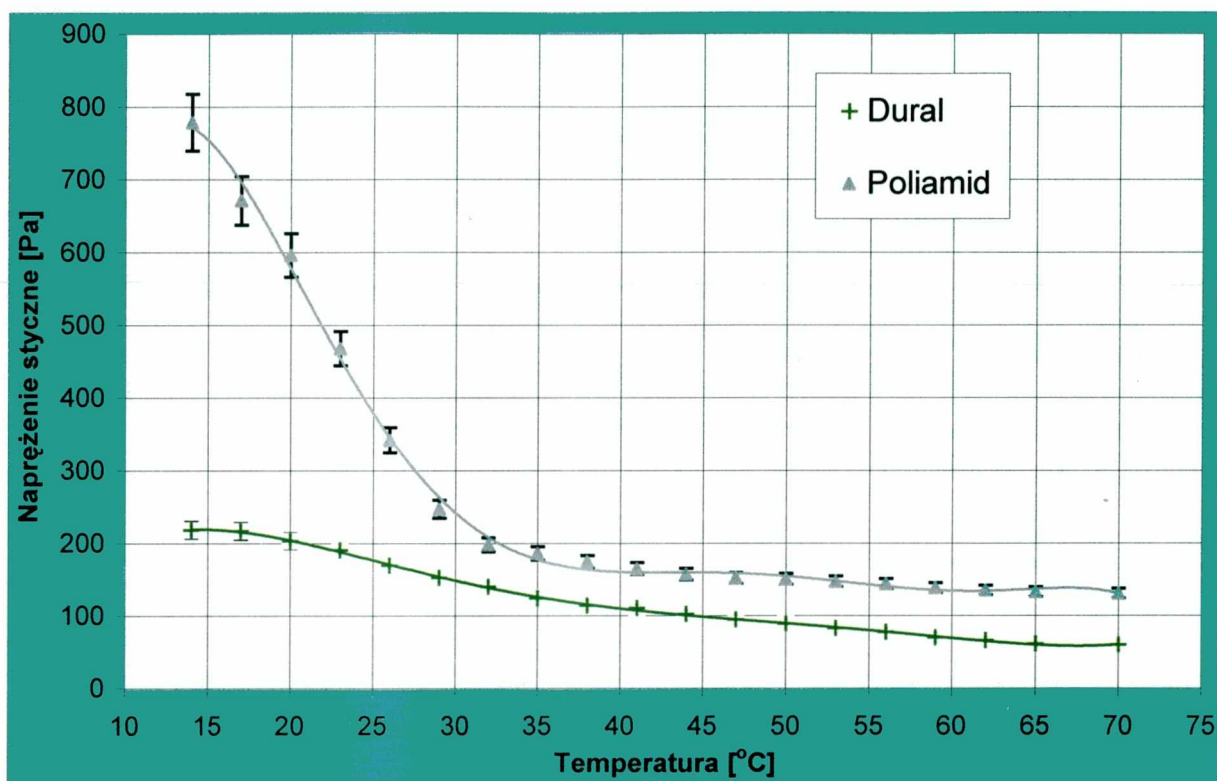


Rys. 9.13. Zmiana wartości naprężeń stycznych przy ściankach wykonanych z różnych materiałów w funkcji temperatury dla smaru litowego ŁT4-S3. Chropowatość powierzchni ścianek $R_a = 0,8 \mu\text{m}$, gradient prędkości ścinania smaru $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$ [8].

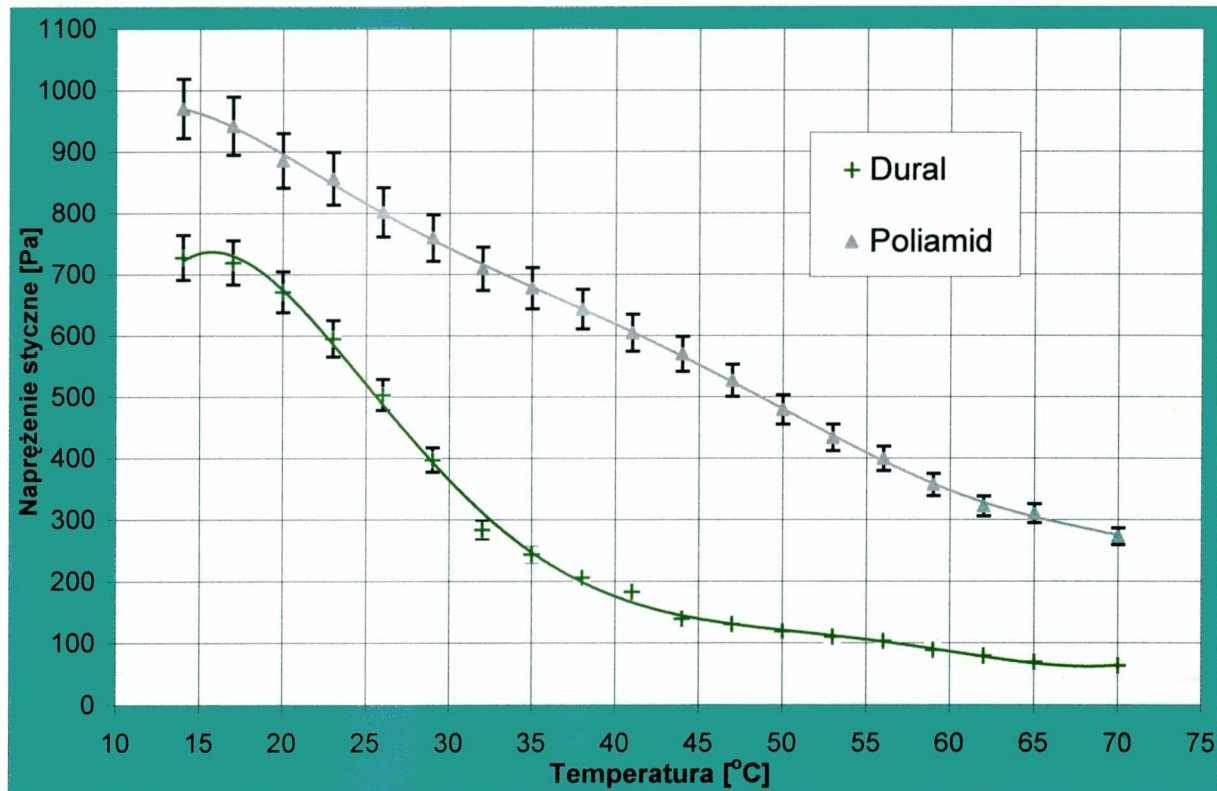
Pojawienie się tych ekstremów w pobliżu powierzchni metalowych, a nie w pobliżu powierzchni ścianki wykonanej z PTFE jest też dowodem na to, że warstwa przyścienna nie powstaje na powierzchni ścianki wykonanej z tego tworzywa.

W odniesieniu do powierzchni ścianek o chropowatości $R_a = 0,6 \mu\text{m}$ widać już wyraźne różnice w wartościach naprężeń stycznych w pobliżu ścianki duralowej i poliamidowej, co przedstawiono na rysunkach 9.14 i 9.15. Potwierdza to hipotezę o powstawaniu warstwy przyściennej w smarach litowych. W takim wypadku zachowanie się smarów litowych w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE należy tłumaczyć innym zjawiskiem aniżeli powstawaniem warstwy przyściennej. Wymaga to badań bardziej szczegółowych.

Na rysunkach 9.14 i 9.15 widać wyraźnie, że smary litowe wykazują niższą wartość naprężeń stycznych w pobliżu ścianki duralowej, aniżeli w pobliżu ścianki wykonanej z poliamidu PA 6.6.



Rys. 9.14. Zmiana wartości naprężeń stycznych przy ściankach wykonanych z różnych materiałów w funkcji temperatury dla smaru ŁT4-S3. Chropowatość powierzchni ścianek $Ra = 0,6 \mu\text{m}$, gradient prędkości ścinania smaru $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$ [8].



Rys. 9.15. Zmiana wartości naprężeń stycznych przy ściankach wykonanych z różnych materiałów w funkcji temperatury dla smaru litowego ŁT-43. Chropowatość powierzchni ścianek $Ra = 0,8 \mu\text{m}$, gradient prędkości ścinania smaru $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$ [8].

Zjawisko to jest bardziej widoczne w smarze ŁT4-S3 aniżeli w smarze ŁT-43. Prawdopodobnie jest to spowodowane tym, że smar ŁT-43 posiada jako zagęszczacz mieszaninę mydła litowo-wapniowego, a smary z zagęszczaczem litowym są (jak wynika z przeprowadzonych do tej pory pomiarów) bardziej podatne do tworzenia warstwy przyściennej. Natomiast w wypadku smaru ŁT-43 pojawia się maksimum na wykresie wartości naprężeń w pobliżu ścianki duralowej (rysunek 9.15).

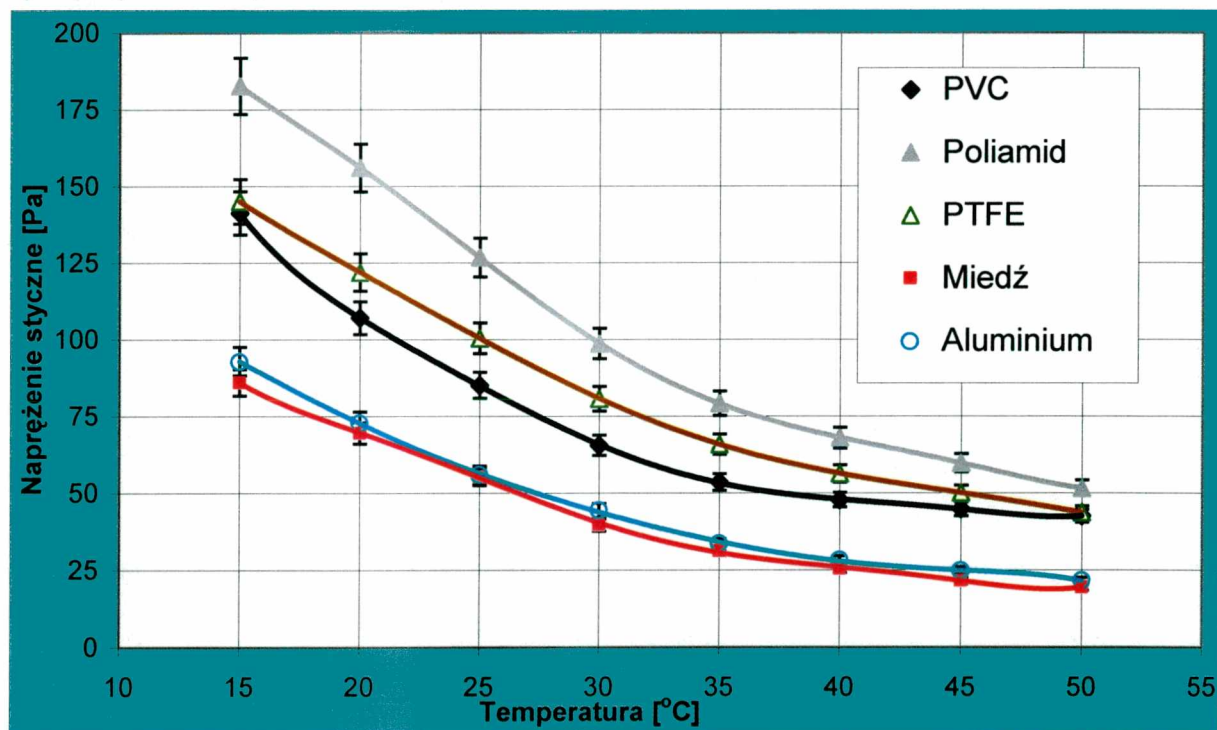
W miarę dalszego wzrostu temperatury wartości naprężeń stycznych w smarach litowych spadają w pobliżu wszystkich ścianek wykonanych z różnych materiałów, a następnie wartości te stabilizują się.

9.3. Porównanie wartości naprężeń stycznych w smarach plastycznych w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE z wartościami tych naprężeń w pobliżu ścianek wykonanych z innych materiałów.

Pomiary przeprowadzono w reometrze rotacyjnym Rheotest 2.1, przy gradiencie prędkości ścinania $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$. Cylindry wewnętrzne do reometru wykonano z następujących materiałów: stal 55, aluminium, miedź, PTFE, poliamid, polimetakrylan metylu (PMM) i PVC. Chropowatość powierzchni ścianek cylindrów wynosiła $R_a = 0,8 \mu\text{m}$. Krzywe zamieszczone na rysunkach od 9.16 do 9.21 wyznaczono na podstawie wartości średnich z siedmiu pomiarów. Poniżej zamieszczono wyniki pomiarów oraz ich analizę dla różnych smarów

Smar wapniowy CSW-1.

Jak wynika z rysunku 9.16 widać wyraźne różnice w wartościach naprężeń stycznych, w smarze wapniowym CSW-1 (z polarnym zagęszczaczem wapniowym) w pobliżu ścianek wykonanych z różnych materiałów



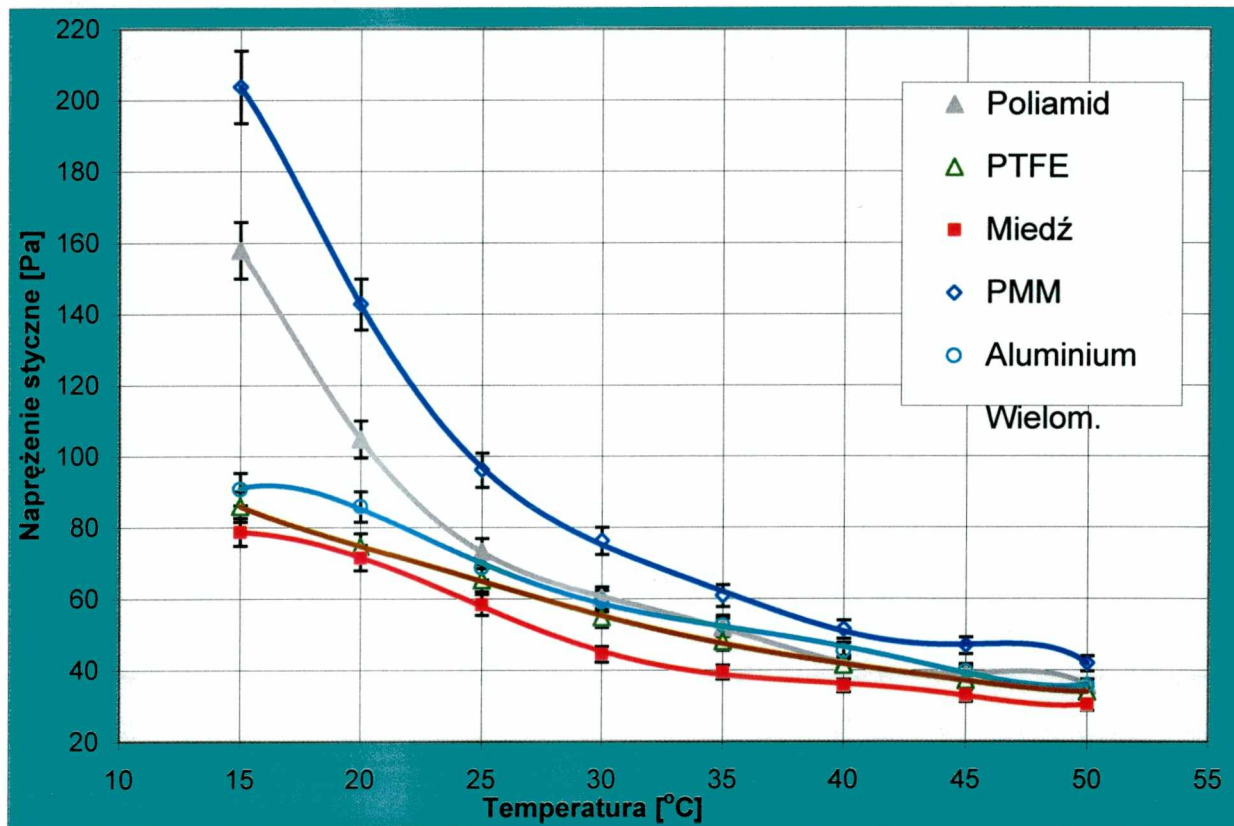
Rys. 9.16. Zmiana wartości naprężeń stycznych w warstwie przyściennej smaru wapniowego CSW-1 w funkcji temperatury dla różnych rodzajów materiału ścianki. Gradient prędkości ścinania $D=0,0167 \text{ s}^{-1}$.

Wyższe wartości naprężeń stycznych stwierdzono w tym smarze w pobliżu ścianek z tworzyw sztucznych w porównaniu z wartościami odpowiednich naprężeń przy ściankach metalowych. Jest to wynikiem powstania warstwy przyściennej, która tworzy się w pobliżu ścianek metalowych. Wartość naprężeń stycznych w smarze CSW-1 w pobliżu ścianki cylindra z PTFE jest wyższa aniżeli w pobliżu ścianek metalowych. Smar ten zachowuje się w pobliżu cylindra wykonanego z PTFE tak samo jak w pobliżu powierzchni cylindrów wykonanych z innych tworzyw sztucznych. Podobnie zachowują się inne badane smary wapniowe [8, 26].

Smary litowe Industria LT4-EP1 i Gerax KU-00.

Jak wynika z rysunków 9.17 i 9.18 w miarę wzrostu temperatury w kompleksowych smarach litowych Industria LT4-EP1 i Gerax KU-00 naprężenie styczne w pobliżu ścianek cylindrów wykonanych ze wszystkich materiałów spada. W wypadku smaru Gerax wartości naprężeń stycznych są niższe, gdyż smar ten ma niższy stopień konsystencji. Dla obu smarów litowych naprężenie styczne w pobliżu ścianek wykonanych z tworzyw sztucznych jest wyższe aniżeli w pobliżu ścianek metalowych. Podobnie jak w wypadku smarów poprzednio analizowanych efekt ten można również wyjaśnić jako wynik powstawania warstwy przyściennej.

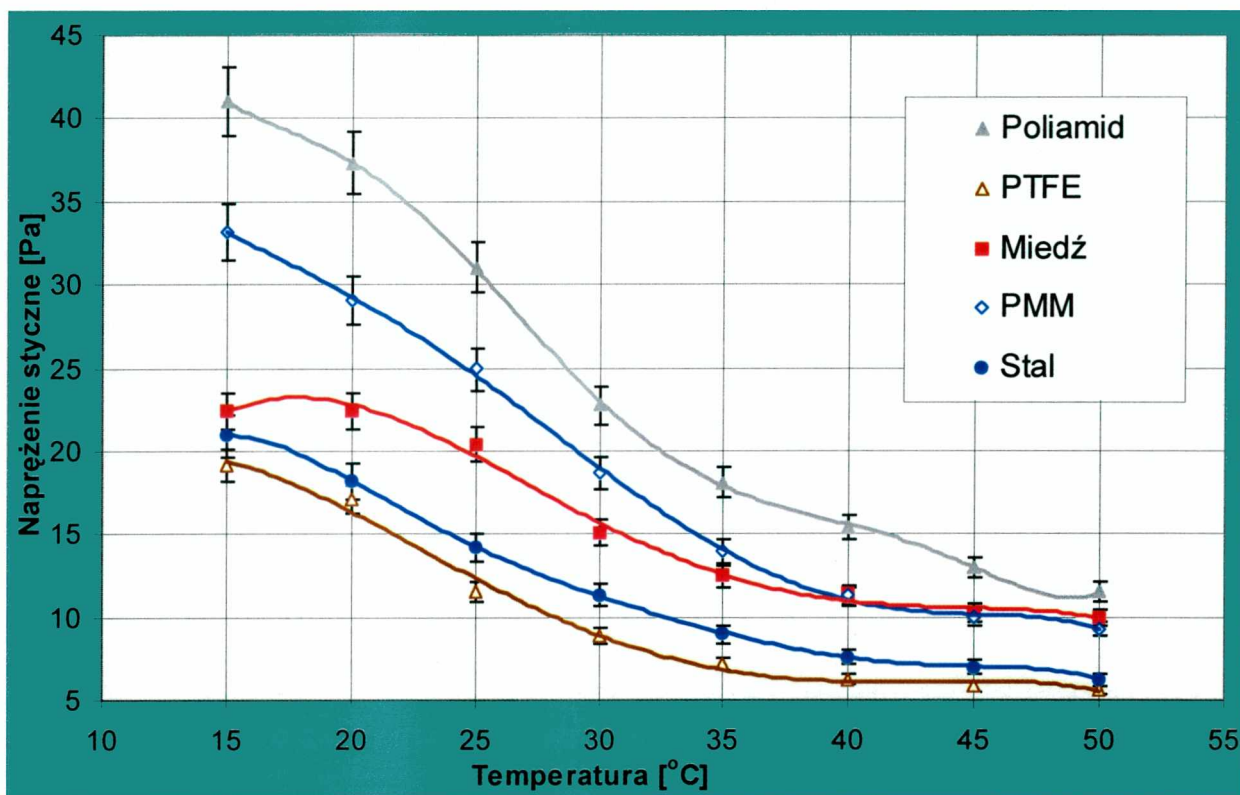
W pobliżu ścianki wykonanej z PTFE oba smary wykazują wartości naprężeń stycznych podobne jak w pobliżu ścianek metalowych. Smar Gerax w pobliżu ścianki teflonowej wykazuje naprężenie najniższe, niższe nawet aniżeli w pobliżu ścianek metalowych (rysunek 9.18).



Rys. 9.17. Zmiana wartości naprężeń stycznych w warstwie przyściennej kompleksowego smaru litowego Industria LT4-EP1 w funkcji temperatury dla różnych rodzajów materiału ścianki. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$.

PTFE jest tworzywem, którego cząstka monomeru nie jest polarna, a przez to warstwa przyścienna nie powstaje w pobliżu powierzchni wykonanej z tego tworzywa. Potwierdza to wniosek, że za spadek lepkości i naprężeń stycznych smarów litowych w pobliżu powierzchni cylindra wykonanego z PTFE nie jest odpowiedzialna warstwa przyścienna. Należy zatem szukać innego wyjaśnienia takiego zachowania się smarów litowych.

Regulą są już niższe wartości naprężeń stycznych w smarach litowych w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE w porównaniu z wartościami tych naprężeń w pobliżu ścianek wykonanych z innych tworzyw sztucznych. Potwierdzają to badania zawarte w publikacjach [8, 26]. Jednak z powodu niepolarności cząstki czterofluoroetyleny (monomeru PTFE), zjawiska związane z formowaniem się warstwy przyściennej nie mogą być odpowiedzialne za takie zachowanie się smarów litowych.



Rys. 9.18. Zmiana wartości naprężeń stycznych w warstwie przyściennej kompleksowego smaru litowego Gerax KU-00 w funkcji temperatury dla różnych rodzajów materiału ścianki. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$.

Zdaniem autora niniejszej pracy nie ma tutaj jakiegoś specyficznego chemicznego oddziaływania pomiędzy zagęszczaczami metalicznymi a PTFE, gdyż związek ten praktycznie nie wchodzi w reakcje chemiczne. Wyjaśnienia należy szukać w oparciu o właściwości fizykochemiczne PTFE i smarów. Jak wykazały badania, naprężenie styczne w pobliżu ścianki z PTFE jest niższe dla smarów litowych zwykłych i kompleksowych. Mydła litowe są dobrymi zagęszczaczami i aby uzyskać smar o zadanej klasie konsystencji należy użyć mniej zagęszczacza litowego aniżeli np. wapniowego. Zatem w smarach litowych jest procentowo mniej zagęszczacza aniżeli w smarze wapniowym o tej samej klasie konsystencji.

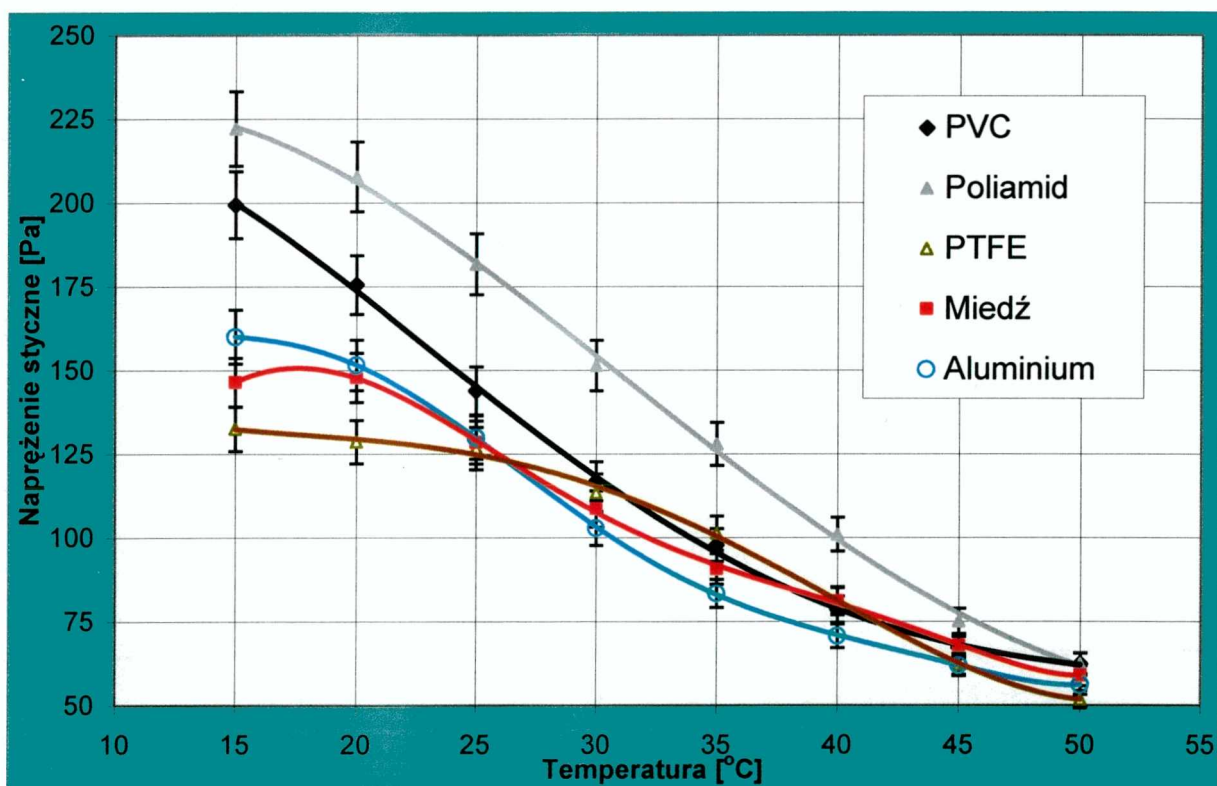
Wyjaśniając zachowanie się smarów w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE należy rozpatrywać w smarze dwie fazy: zagęszczacz, który z racji swej budowy w czasie jego przemieszczania powoduje większe „tarcie” aniżeli druga faza, czyli olej bazowy. Zatem

podczas obrotu cylindra w smarze włókna zagęszczacza zahaczają o powierzchnię cylindra zwiększając opory ruchu.

Należy też zwrócić uwagę na fakt, że PTFE jest tworzywem praktycznie niezwilżalnym, a zatem opory przepływu po ścianie wykonanej z tego tworzywa takich cieczy jak olej, woda itp. są bardzo małe. Jeżeli w smarach litowych jest więcej fazy olejowej aniżeli w smarach wapniowych to wartość naprężeń stycznych tych smarów w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE jest niższa. „Faza trąca”, czyli zagęszczacz przemieszczając się względem ścianki cylindra z PTFE stawia podczas obrotu tego cylindra intensywniejszy opór od oleju bazowego. Możliwe, że z tego powodu w smarze Gerax KU-00 o niskiej zawartości kompleksowego zagęszczacza litowego wartość naprężeń stycznych w pobliżu ścianki z PTFE jest najniższa. Jeżeli w smarze wapniowym jest procentowo więcej zagęszczacza aniżeli w smarze litowym to i opory ruchu cylindra wykonanego z niezwilżalnego PTFE będą w smarze wapniowym wyższe. Zdaniem autora niniejszej pracy w tym należy szukać wyjaśnienia pozornie „anormalnego” zachowania się smarów litowych w pobliżu ścianki wykonanej z PTFE.

Kompleksowy smar glinowy Aliten EP-1.

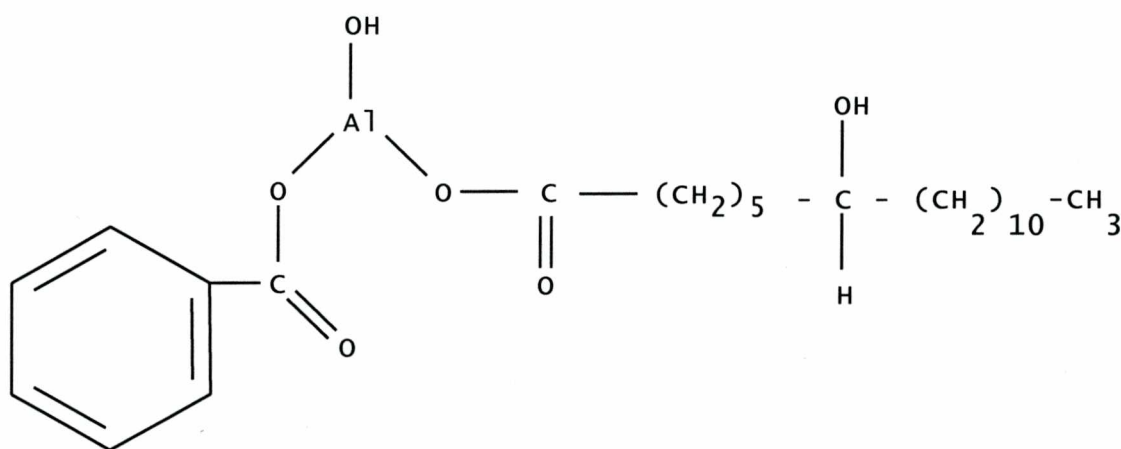
Na rysunku 9.19 przedstawiono zmianę wartości naprężeń stycznych w smarze Aliten EP-1 w zależności od temperatury. Smar Aliten EP-1 jest kompleksowym smarem glinowym gdzie rolę zagęszczacza pełni 12-hydroksystearynianobezoesan glinu (rysunek 9.20). Różnica w wartości naprężeń stycznych w pobliżu ścianek wykonanych z różnych materiałów jest widoczna także dla tego smaru, w którym naprężenie styczne w pobliżu ścianek metalowych jest niższe.



Rys. 9.19. Zmiana wartości naprężeń stycznych w warstwie przyściennej kompleksowego smaru glinowego Aliten EP-1 w funkcji temperatury dla różnych materiałów ścianki. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$.

Różnice te są jednak mniejsze aniżeli w wypadku innych smarów z zagęszczaczami metalicznymi, a przyczyn tego zjawiska należy szukać w strukturze tego smaru. Smar Aliten EP-1 jest kompleksowym smarem glinowym i ma zagęszczacz o innej budowie aniżeli pozostałe smary metaliczne.

Rolę zagęszczacza pełni tutaj 12 hydroksystearynianobenzoesan glinu, który powstaje w reakcji tzw. A.I.P (izopropylat glinu) lub tri-izopropanooksydu glinu z kwasami 12-hydroksystearynowym i benzoesowym [4, 70]. Do trójwartościowego jonu glinu dołączony jest rodnik 12 hydroksystearynowy i rodnik kwasu benzoesowego oraz grupa hydroksylowa—OH. Częstka zagęszczacza glinowego jest zatem bardzo rozbudowana, co utrudnia ruchy takiej cząstki.



Rys. 9.20. Struktura chemiczna kompleksowego zagęszczacza glinowego.

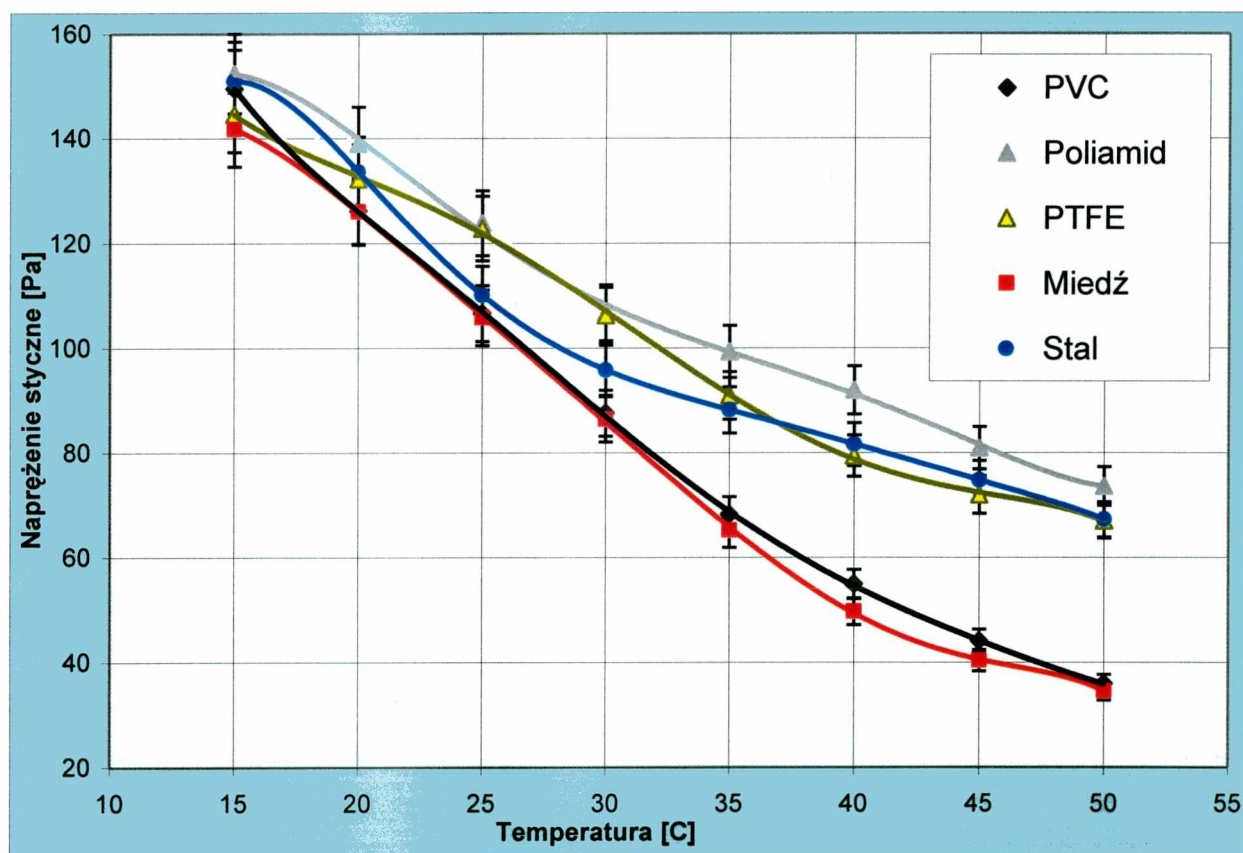
Ponadto dwa rozbudowane rodniki powodują, że dodatnio naładowany jon Glinu Al^{+3} jest przez nie zasłonięty, co jest dodatkową przeszkodą dla oddziaływania dipolowego. Z analizy spektroskopowej wynika, że dwie cząstki zagęszczacza glinowego mogą się jednak przyciągać tworząc tzw. wiązanie wodorowe pomiędzy jonem Al^{+3} a grupą OH^1 . Powoduje to powstawanie struktury składającej się z dwóch identycznych cząsteczek tego związku [52]. Powstawanie jeszcze większych struktur jest teoretycznie możliwe, jednak przeszkadzają temu znaczne (jak na skalę atomową) rozmiary rodników kwasu 12-hydroksystearynowego i benzoesowego. Łączenie się cząstek zagęszczacza pomiędzy sobą utrudnia ruchy, a przez to także dyfuzję w obszary warstwy przyściennej. Wszystkie te czynniki powodują, że intensywność tworzenia warstwy przyściennej w kompleksowym smarze glinowym Aliten EP-1 jest mniejsza aniżeli w innych smarach z zagęszczaczem metalicznym. Mimo to wpływ warstwy przyściennej jest tutaj również zauważalny.

Smar Aliten EP-1 w pobliżu ścianki cylindra wykonanego z PTFE zachowuje się podobnie jak smary litowe. W temperaturze niższej naprężenie styczne w tym smarze ma wartość najmniejszą w pobliżu cylindra wykonanego z PTFE. Widać z tego, że niska wartość naprężeń stycznych w pobliżu ścianki z PTFE nie jest cechą charakterystyczną tylko dla smarów litowych. Należy przypuszczać, że mamy tutaj do czynienia z tym samym mechanizmem, co w wypadku smarów litowych, ponieważ kompleksowy zagęszczacz glinowy posiada równie dobre właściwości zagęszczające jak zagęszczacze litowe. Zatem jego udział procentowy w smarze glinowym będzie niższy aniżeli w smarze wapniowym o tej samej klasie konsystencji.

Smar bentonitowy Bantor-2.

Wyniki badań nad smarem Bantor 2 przedstawiono na rysunku 9.21. Na rysunku tym nie widać, aby w temperaturze niższej wartości naprężeń stycznych w tym smarze istotnie się różniły. Podobne wartości naprężeń stycznych dla smaru Bantor 2 zarejestrowano w pobliżu ścianek wykonanych z tworzyw sztucznych i z metali. Nie wyróżnia się także w porównaniu z innymi, wartość naprężeń stycznych w pobliżu powierzchni wykonanej z PTFE. Jest to spowodowane tym, że smar ten ma zagęszczacz niepolarny i niewielką ilość innych dodatków.

Zagęszczaczem w tym smarze jest glina bentonitowa, czyli minerał ilowy - montmorylonit sodowy. Montmorylonity są krzemianami trójwarstwowymi, zbudowanymi z dwóch warstw czworoscianów krzemowo-tlenowych, zgrupowanych wokół centralnej warstwy ośmiościanów glinowo-tlenowo-wodorotlenowych. Aniony tlenu na wierzchołkach czworoscianów skierowane są do środka i otaczają razem z grupami wodorotlenowymi kationy glinu, żelaza lub magnezu, tworząc ośmiościany warstwy oktaedrycznej. Dwie warstwy tetraedryczne połączone są silnymi wiązaniami jonowo-atomowymi z jedną warstwą oktaedryczną, tworząc pakiet będący jednostką strukturalną charakterystyczną dla montmorylonitów. W smarze Bantor 2 zagęszczacz występuje w postaci płytek o grubości ok. 2 - 3 μm [6], ale płytki te tworzą zespoły w postaci grudek o rozmiarach ponad 20 μm (rysunek 9.6). Jak na skalę atomową jest to duża wartość, a ponadto bentonit pęcznieje pod wpływem wody lub rozpuszczalników organicznych tworząc zawiesinę w oleju bazowym.



Rys. 9.21. Zmiana wartości naprężeń stycznych w warstwie przyściennej smaru Bantor 2 w funkcji temperatury dla różnych rodzajów materiału ścianki. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$.

Zatem rozmiar cząstki zagęszczacza w smarze Bentor 2 utrudnia ruch zagęszczacza, co powoduje brak warstwy przyściennej w tym smarze. Sam montmorynolit sodowy wykazuje pewne oddziaływanie polarne i pochłania wodę tworząc wiązania wodorowe. Woda nie może więc swobodnie skupiać się w masie smaru i przez to Bentor 2 nie wykazuje znaczących zmian lepkości nawet w temperaturze ujemnej [87]. Ponadto smar ten posiada mniej dodatków polarnych aniżeli inne smary, gdyż jest on smarem glinkowym (iłowym), a środki polarne mogą spowodować rozmiękczenie tego smaru poprzez oddziaływanie ze strukturą organiczno-iłową. Dotyczy to w szczególności środków powierzchniowo czynnych [4]. Duża cząstka zagęszczacza, a także niewielka ilość dodatków powoduje, że w pobliżu ścianek metalowych w smarze Bentor 2 nie tworzy się warstwa przyścienna.

Różnice, co prawda uwiadcniają się w temperaturze wyższej od 30 °C, jednak nadal nie widać, aby wartości naprężeń stycznych w smarze Bentor 2 uzależniane były od tego czy smar styka się z powierzchniami ścianek wykonanych z metali, czy z tworzyw sztucznych. Wyjaśnienia tych różnic należy szukać w indywidualnych właściwościach poszczególnych materiałów i smaru Bentor 2, co wymaga badań dodatkowych. Smar zagęszczony bentonitem zachowuje się zatem inaczej aniżeli inne smary z zagęszczaczami na bazie mydeł metalicznych.

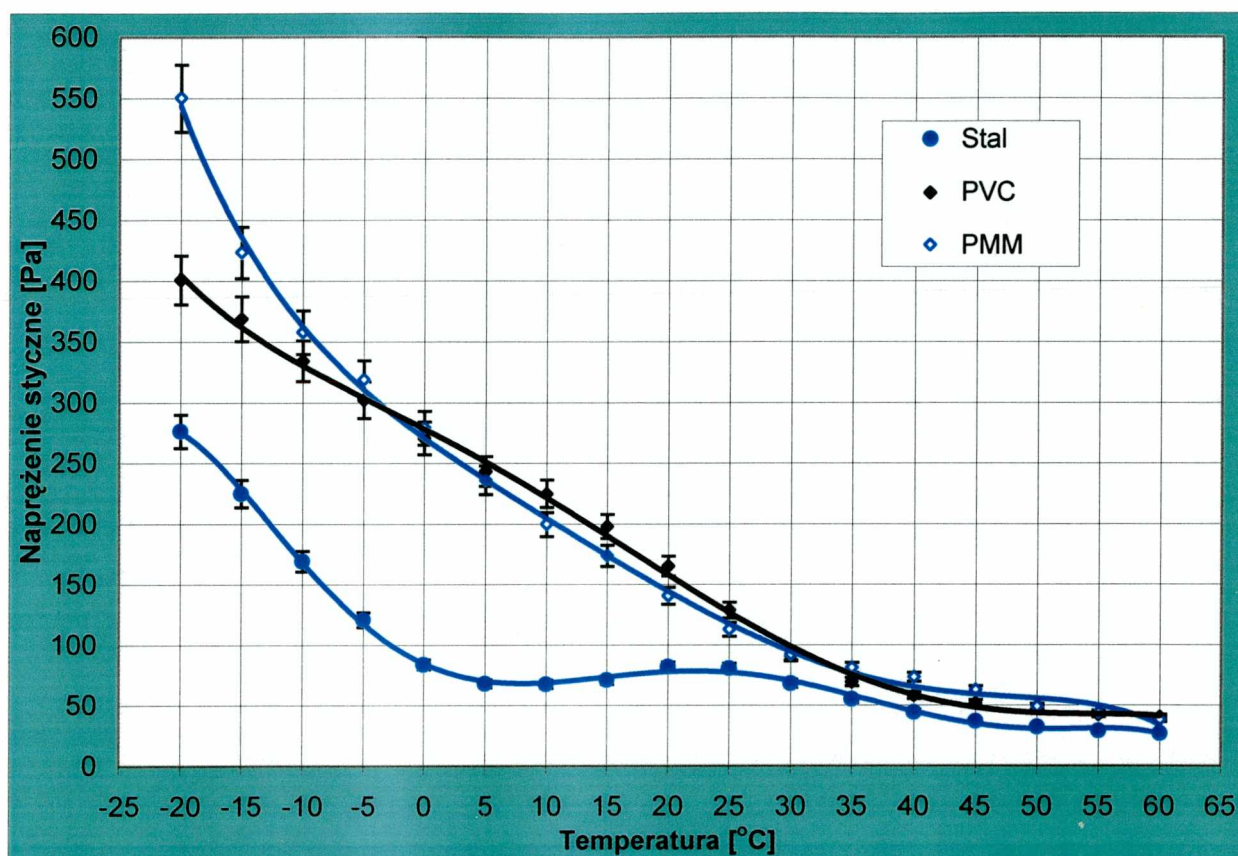
9.4. Wpływ chropowatości powierzchni na powstawanie warstwy przyściennej w smarach plastycznych.

Pomiary przeprowadzono w reometrze rotacyjnym Rheotest 2.1, przy gradiencie prędkości ścinania $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$. Wysokość chropowatości cylindrów wynosiła $Ra = 1,25 \text{ }\mu\text{m}$, $Ra = 5 \text{ }\mu\text{m}$ i $Ra = 20 \text{ }\mu\text{m}$. Pomiary powtarzano pięciokrotnie, a krzywe zamieszczone na rysunkach od 9.22 do 9.31 wyznaczono na podstawie wartości średnich.

Smar wapniowy STP.

Wyniki badań zachowania się smaru STP, w pobliżu ścianek cylindrów o parametrze chropowatości $Ra = 1,25 \text{ }\mu\text{m}$ przedstawiono na rysunku 9.22. Jak wynika z tego rysunku, występuje wyraźna różnica w wartościach naprężeń stycznych w warstwie przyściennej smaru STP w pobliżu ścianek wykonanych z różnych materiałów. Naprężenie to jest mniejsze w pobliżu polarnej ścianki stalowej. W pobliżu ścianek wykonanych z tworzyw sztucznych naprężenie styczne ma wyższą wartość w wypadku obydwu tworzyw, przy czym wartości te są do siebie zbliżone. Niższa wartość naprężeń stycznych w smarze STP w pobliżu ścianki stalowej jest wynikiem powstawania warstwy przyściennej wskutek oddziaływania dipolowego [8]. W miarę dalszego wzrostu temperatury wartość naprężeń spada i ulega stabilizacji w odniesieniu do wszystkich badanych materiałów.

Dla stali w okolicy 20°C pojawia się wyraźne maksimum. W temperaturze ujemnej widać, że wartość naprężeń stycznych w smarze w sąsiedztwie ścianki stalowej spada intensywniej aniżeli w pobliżu ścianek z tworzyw sztucznych.



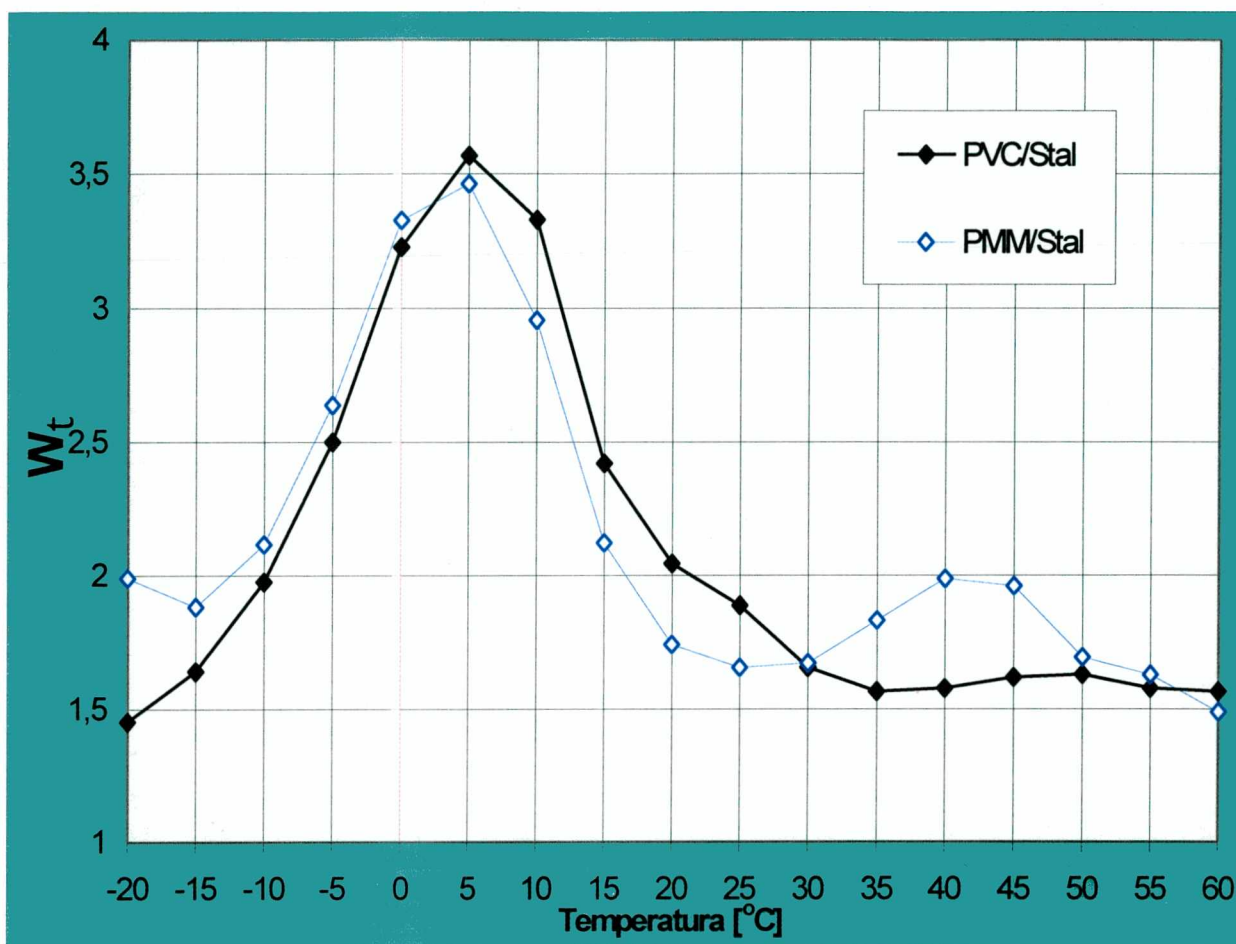
Rys. 9.22. Zmiana wartości naprężeń stycznych w zależności od temperatury smaru wapniowego STP ścinanego w pobliżu ścianek o chropowatości $Ra=1,25 \mu m$, wykonanych z różnych materiałów. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167$ [9, 10].

Dzieje się tak najprawdopodobniej dlatego, że polarne cząstki w miarę wzrostu temperatury stają się bardziej ruchliwe i są intensywniej “wyciągane” z masy smaru przez polarną ściankę stalową. Warstwa przyścienna zaczyna się tworzyć już od momentu zetknięcia się polarnej ścianki stalowej ze smarem. W miarę wzrostu temperatury widać narastanie efektu przyściennego wskutek przyciągania do ścianki stalowej pozostałych cząstek mydła. Przez to strefa zubożona jest jeszcze bardziej rozcieńczana, powodując intensywniejszy spadek wartości naprężeń stycznych dla badanego smaru w pobliżu ścianki stalowej. Zjawisko to przedstawiono poglądowo na rysunku 9.23, w postaci zmian wartości wskaźnika W_τ w zależności od temperatury.

Wartość wskaźnika W_τ obliczono dzieląc wyznaczoną przy danej temperaturze i przy gradiencie prędkości ścinania $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$, wartość naprężenia stycznego przy ścianie z tworzywa sztucznego τ_{tworzyw} , przez odpowiednią wartość przy ścianie stalowej τ_{metal} .

$$W_\tau = \tau_{\text{tworzyw}} / \tau_{\text{metal}} \quad (9.1)$$

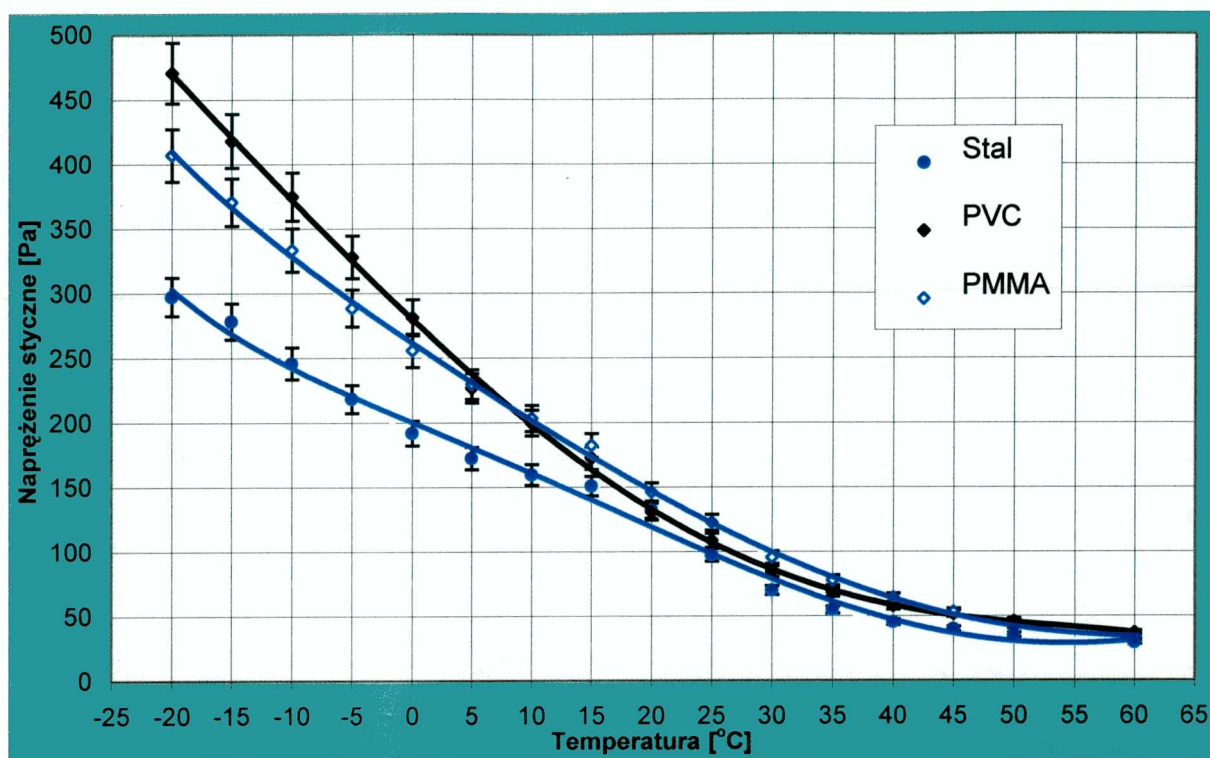
Wykres na rysunku 9.23 ukazuje ile razy przy danej temperaturze naprężenie w smarze STP w pobliżu ścianki z tworzyw sztucznych jest wyższe aniżeli naprężenie przy ścianie stalowej. W zakresie temperatury od 0°C do 10°C różnica ta jest blisko 3,5 -krotna.



Rys. 9.23. Różnica w wielkości naprężeń stycznych, jaką wykazuje smar wapniowy STP w pobliżu ścianki z tworzyw sztucznych w stosunku do wielkości naprężeń stycznych przy ścianie stalowej [9].

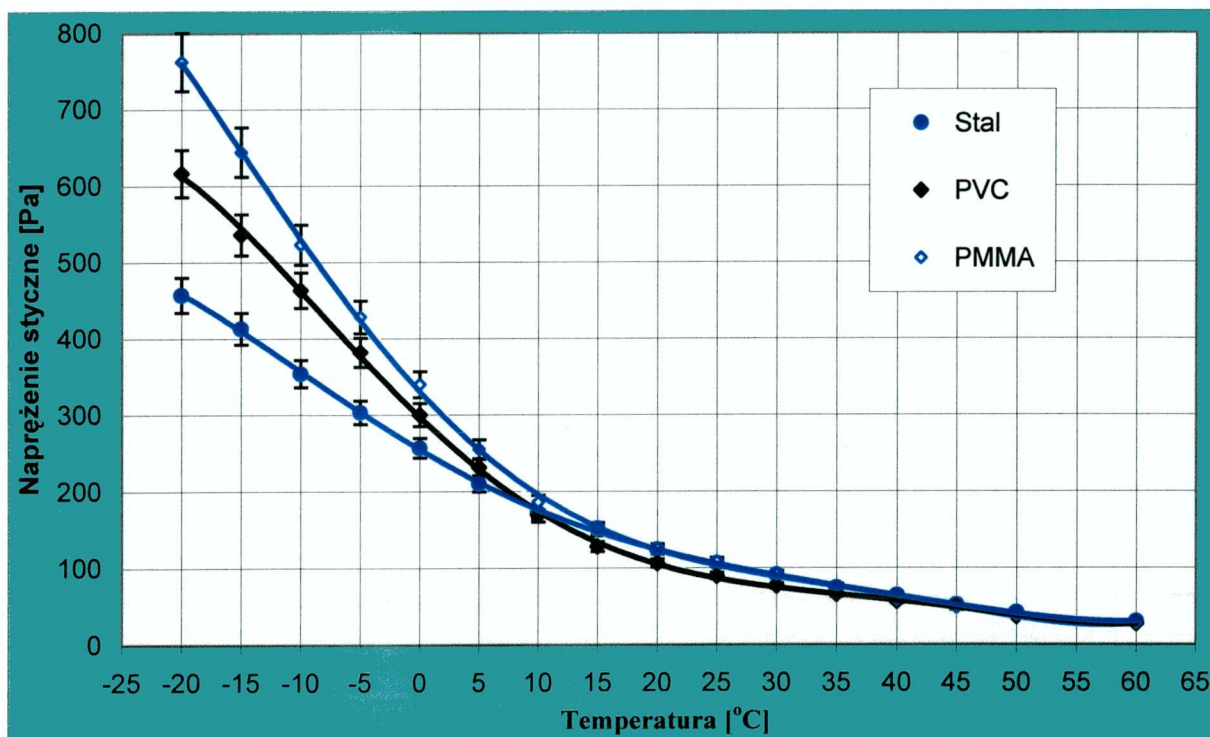
W wypadku próbek o parametrze chropowatości $R_a = 5\mu\text{m}$ (rysunek 9.24) naprężenie styczne w smarze STP jest wyższe w pobliżu ścianek wykonanych z tworzyw sztucznych. Warto zwrócić uwagę, że różnica w tych wartościach nie jest już tak znaczna jak przy niższych chropowatościach. Powyżej temperatury 15°C wartości te są też do siebie zbliżone.

Różnice w wartości naprężeń w smarze STP w pobliżu ścianek o chropowatości wyższej maleją coraz bardziej, chociaż w niskiej temperaturze różnice są jeszcze widoczne. W zakresie temperatury powyżej 5°C wartości te są do siebie zbliżone. Dzieje się tak, ponieważ w miarę wzrostu chropowatości jej wysokość staje się coraz bardziej zbliżona do rozmiaru warstwy przyściennej (łącznej grubości strefy powierzchniowej i zubożonej). W wyniku tego warstwa przyścienna traci na znaczeniu i stąd zmniejszanie się różnic w wartości naprężeń stycznych dla smarów w pobliżu ścianek wykonanych z różnych materiałów.



Rys. 9.24. Zmiana wartości naprężeń stycznych w zależności od temperatury dla smaru wapniowego STP w pobliżu ścianek o chropowatości $Ra=5\mu m$, wykonanych z różnych materiałów. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167 s^{-1}$ [9].

Dla próbek o parametrze chropowatości $Ra = 20 \mu m$ (rysunek 9.25) widać ogólny wzrost naprężeń stycznych, będący wynikiem wzrostu chropowatości.

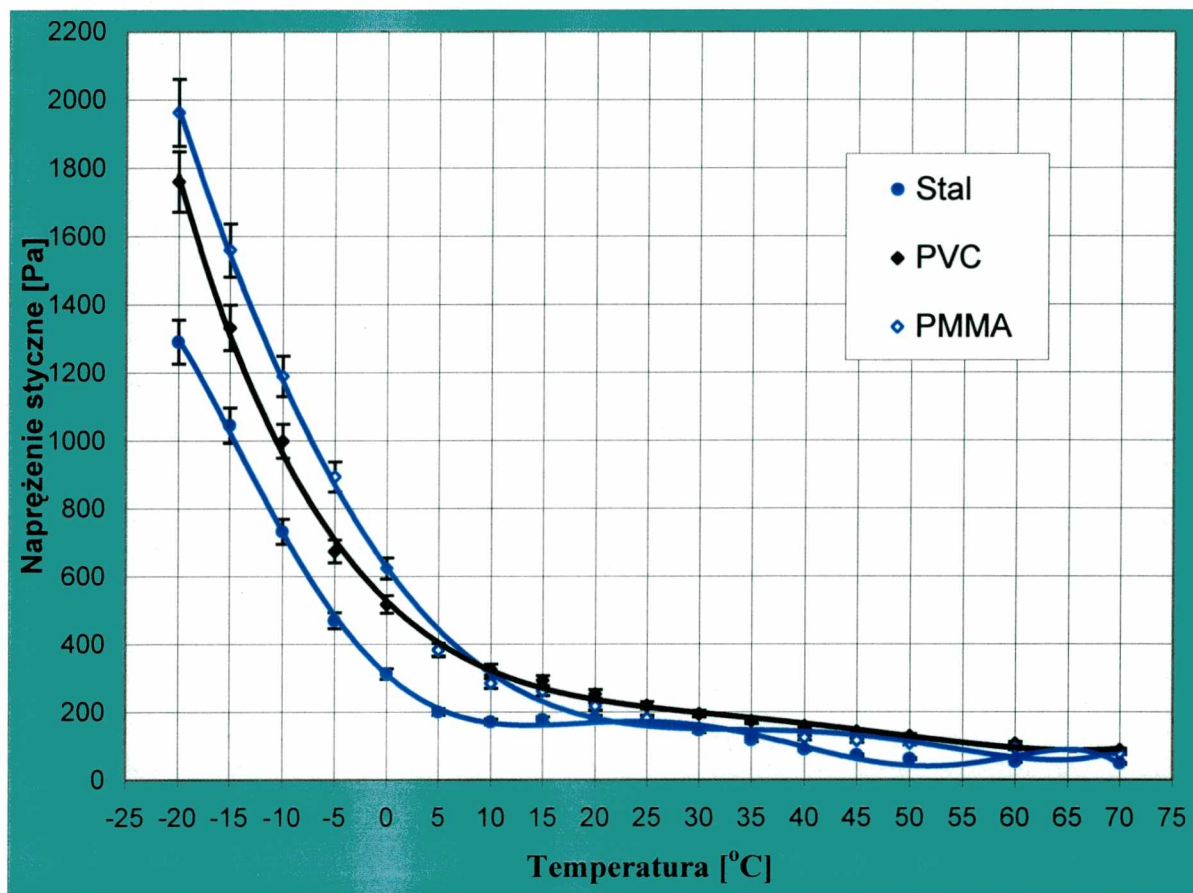


Rys. 9.25. Zmiana wartości naprężeń stycznych w zależności od temperatury dla smaru wapniowego STP w pobliżu ścianek o chropowatości $Ra=20\mu m$, wykonanych z różnych materiałów. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167 s^{-1}$ [9].

Smary litowe LT4-S3 i Gerax KU-00.

Dla smaru litowego LT4-S3 w pobliżu ścianek cylindrów o parametrze chropowatości $R_a = 1.25 \mu\text{m}$ (rysunek 9.26) widać, że najniższą wartość naprężenia stycznego zarejestrowano w pobliżu powierzchni stalowej.

Jakkolwiek różnice nie są już tak znaczne dla tej samej chropowatości, jak w wypadku smaru STP, to w okolicach temperatury 5°C , naprężenie styczne przy ścianie wykonanej z tworzywa sztucznego jest prawie dwukrotnie większe. Tak więc tutaj także widoczny jest wpływ zjawiska poślizgu przy ścianie.

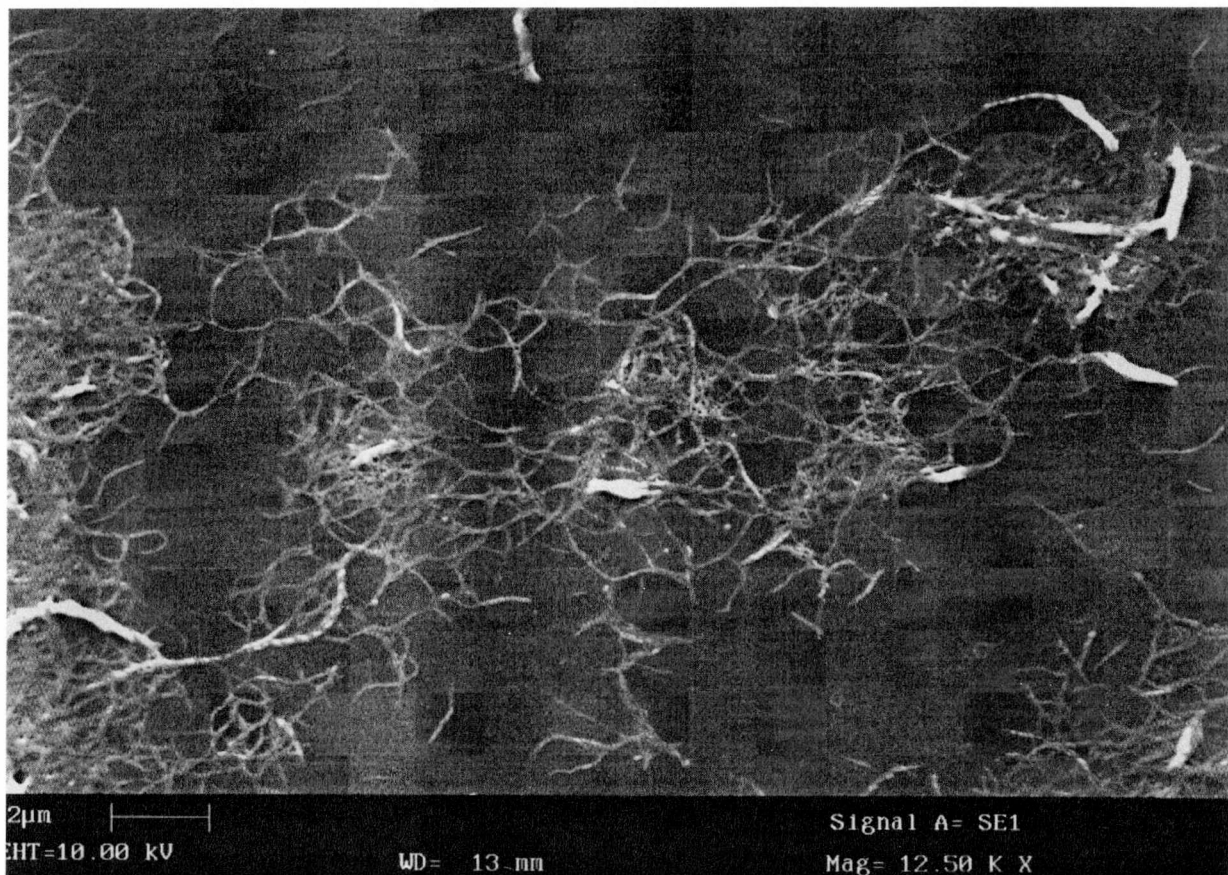


Rys. 9.26. Zmiana wartości naprężeń stycznych w zależności od temperatury dla smaru litowego LT4-S3 w pobliżu ścianek o chropowatości $R_a=1,25\mu\text{m}$, wykonanych z różnych materiałów. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167 \text{ s}^{-1}$ [9].

Należy zwrócić uwagę na jeszcze jedną cechę smarów litowych. Od innych smarów odróżnia je ich zachowanie się w temperaturze ujemnej. Wartość naprężeń stycznych i lepkości smarów litowych wzrasta bardziej intensywnie w temperaturze ujemnej aniżeli w wypadku smarów z innymi zagęszczaczami [55, 82] np. wapniowym. Ten wzrost wartości lepkości jest wyraźniejszy dla smaru z zagęszczaczem w postaci 12-hydroksystearynianu litu aniżeli w wypadku zagęszczacza kompleksowego [55]. Pojawia się, więc poważny problem z tłoczeniem tych smarów w układach smarowniczych przy temperaturze niskiej.

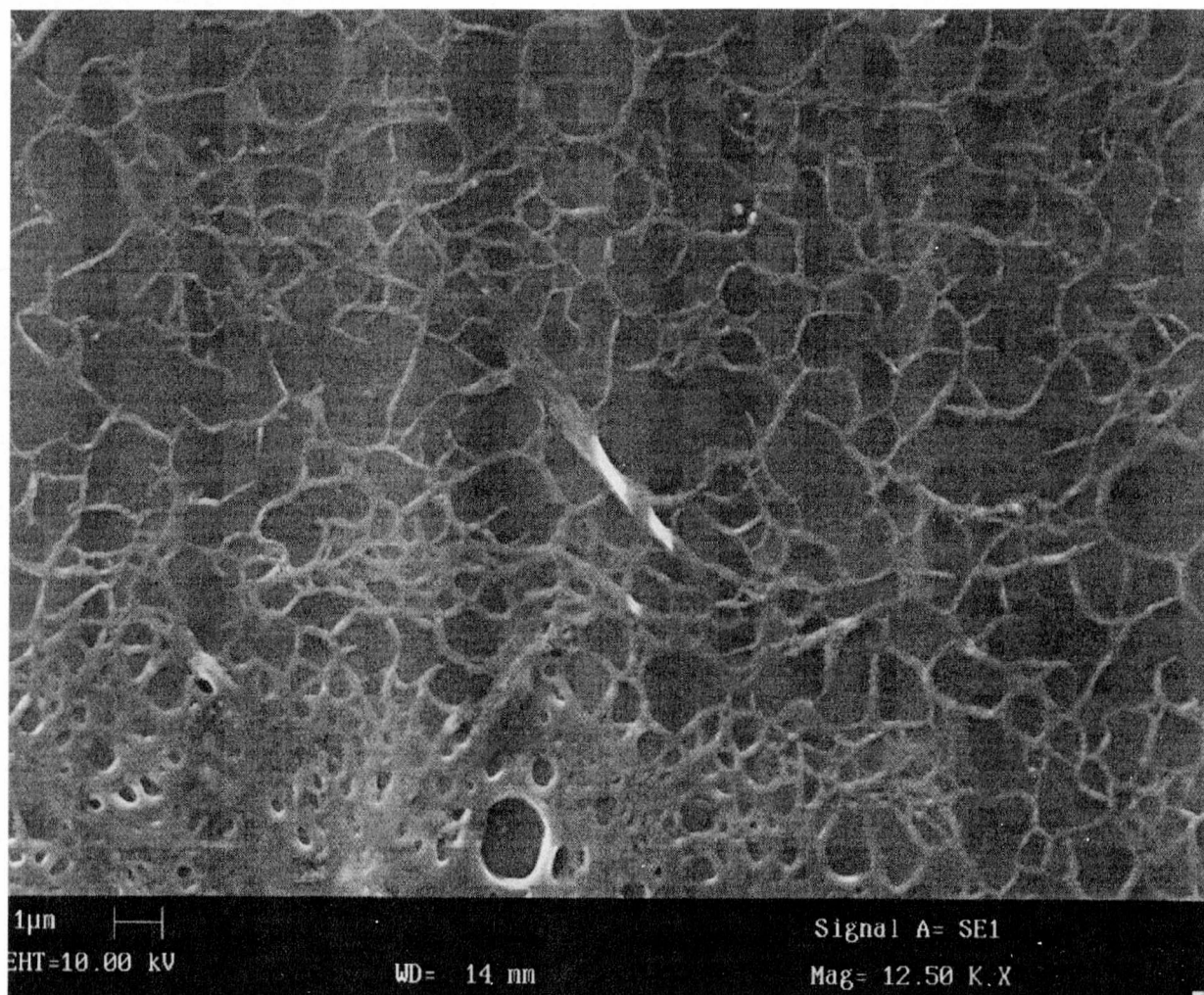
Wyjaśnienia takiego zachowania się tych smarów należy szukać w budowie strukturalnej ich zagęszczaczy, a także w działaniu dodatków zwanych depresatorami. Depresatory mają na celu obniżenie temperatury krzepnięcia oleju poprzez modyfikację krystalizacji parafin [64]. Parafiny podczas krystalizacji tworzą w smarze siatkową strukturę

przestrzenną podobną do żelu [64]. Depresatory pokrywają małe kryształy parafin cienką błonką, nie dopuszczając do łączenia się ich w większe skupiska i zapobiegając powstaniu struktury szkieletowej, która utrudnia płynięcie oleju. Tak, więc depresatory nie wstrzymują krystalizacji węglowodorów, lecz powodują powstawanie kryształów bardzo małych i nie posiadających zdolności kohezyjnych, które nie tworzą dużych konglomeratów [64]. Związki tego typu występują we wszystkich smarach, jednak zagęszczacz litowy tworzy strukturę (rysunek 9.27), w której pomiędzy pozaczepianymi włóknami zagęszczacza są szczeliny znacznie większe aniżeli, np. w smarach wapniowych (rysunek 9.28) [25, 83].



Rys. 9.27. Struktura zagęszczacza kompleksowego smaru litowego Unilit LT4-EP1. Obraz uzyskano za pomocą mikroskopu skaningowego SEM firmy Leo.

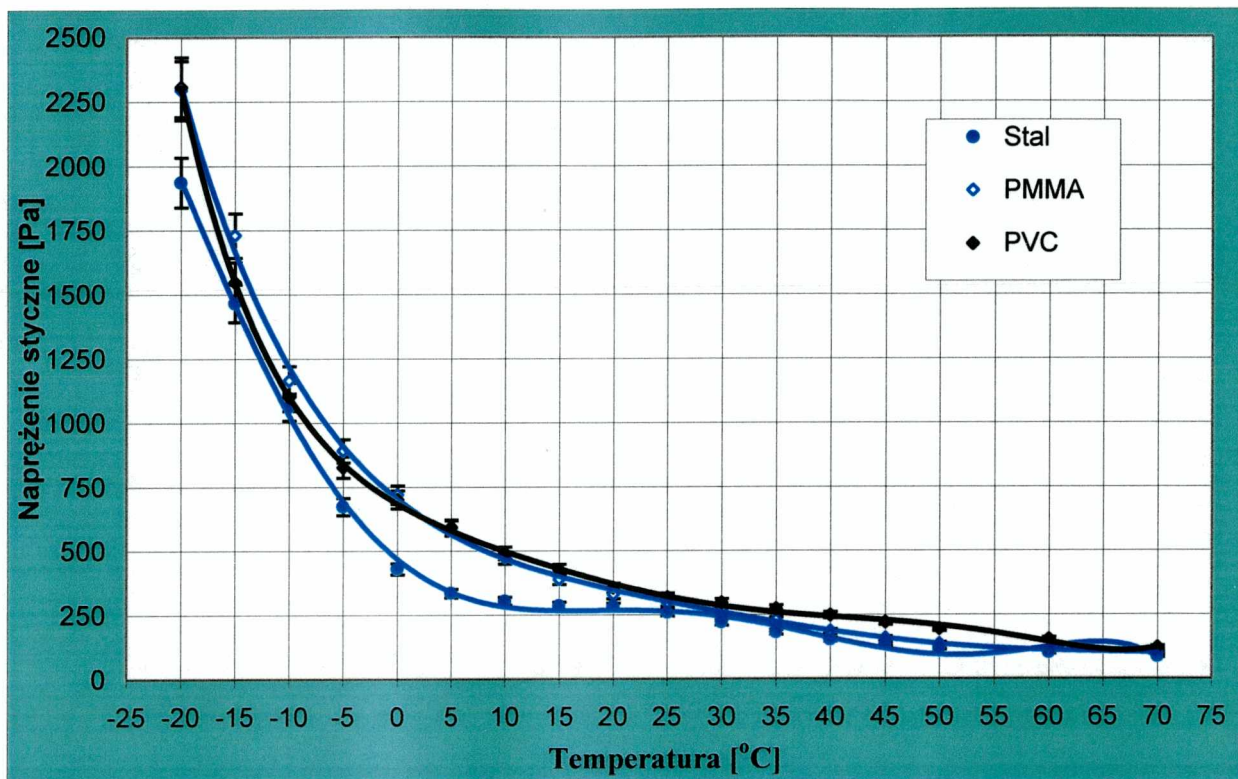
Wynika z tego, że w smarach wapniowych działanie depresatorów jest silniej wspomagane przez budowę strukturalną zagęszczacza, która tworzy mniejsze szczeliny aniżeli zagęszczacz w smarze litowym. Struktura, jaką tworzy w smarze zagęszczacz wapniowy (rysunek 9.28), którego włókna zostawiają małe szczeliny dodatkowo utrudnia łączenie się krystalizujących parafin i wody w większe konglomeraty. Zatem postać utworzonej w wyniku krzepnięcia parafin struktury jest już ograniczona w smarach wapniowych objętością szczelin w strukturze zagęszczacza. W wypadku smaru litowego efekt ten, o ile będzie, to z pewnością wystąpi w mniejszym stopniu. Zdaniem autora niniejszej pracy jest to przyczyną silnego wzrostu lepkości w miarę spadku temperatury w smarach litowych. Wobec tego zjawisko formowania się warstwy przyściennej w temperaturze niskiej nabiera szczególnego znaczenia dla smarów litowych, ponieważ ma ono wpływ na powstawanie oporów przepływu tych smarów w przewodzie. W temperaturze ujemnej smary litowe stwarzają szczególnie duże opory przepływu w wyniku znacznego wzrostu ich lepkości [55, 82].



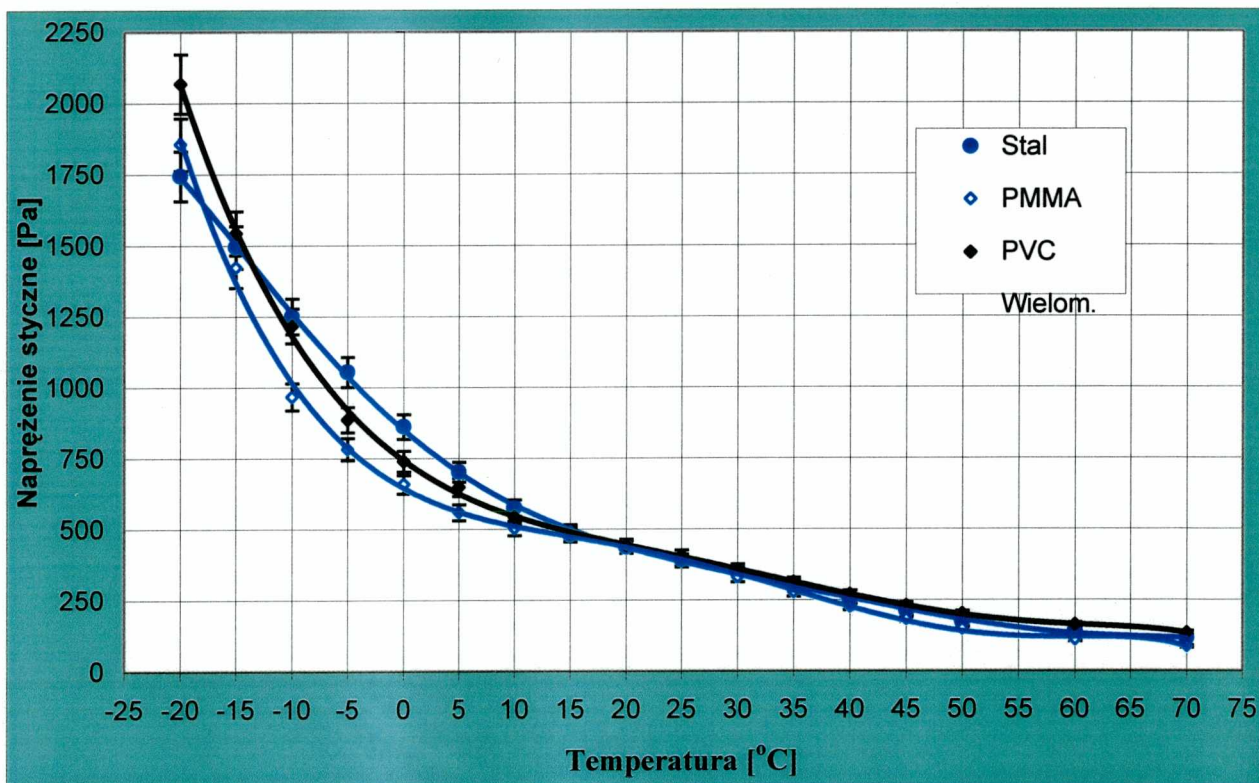
Rys. 9.28. Struktura zagęszczacza smaru wapniowego CSW-1. Obraz uzyskano za pomocą mikroskopu skaningowego SEM firmy Leo.

W pobliżu ścianek o parametrze chropowatości $R_a = 5 \mu\text{m}$ (rysunek 9.29) wartość naprężeń stycznych w smarze ŁT4-S3 jest większa aniżeli odpowiednia wartość naprężeń dla chropowatości $R_a = 1,25 \mu\text{m}$ (rysunek 9.21), co jest spowodowane wzrostem chropowatości. Natomiast zanika różnica w wartościach naprężeń stycznych w badanym smarze przy ściankach wykonanych z różnych materiałów. W pobliżu polarnej ścianki stalowej nadal jest ona najniższa, ale swoją wartością zbliża się do wartości naprężeń, jakie występują w smarze w pobliżu ścianek z tworzyw sztucznych.

W smarze ŁT4-S3 w pobliżu ścianek o parametrze chropowatości $R_a = 20 \mu\text{m}$ różnice w wartościach naprężeń stycznych dla smaru badanego w pobliżu ścianek stalowych i z tworzyw sztucznych całkiem zanikają (rysunek 9.30). Wynika to z tego, iż grubość warstwy przysiennej, jest zbliżona do wysokości chropowatości powierzchni ścianki i wpływ tej warstwy traci na znaczeniu. Zauważalne jest to zarówno w smarze wapniowym STP jak i litowym ŁT4-S3.



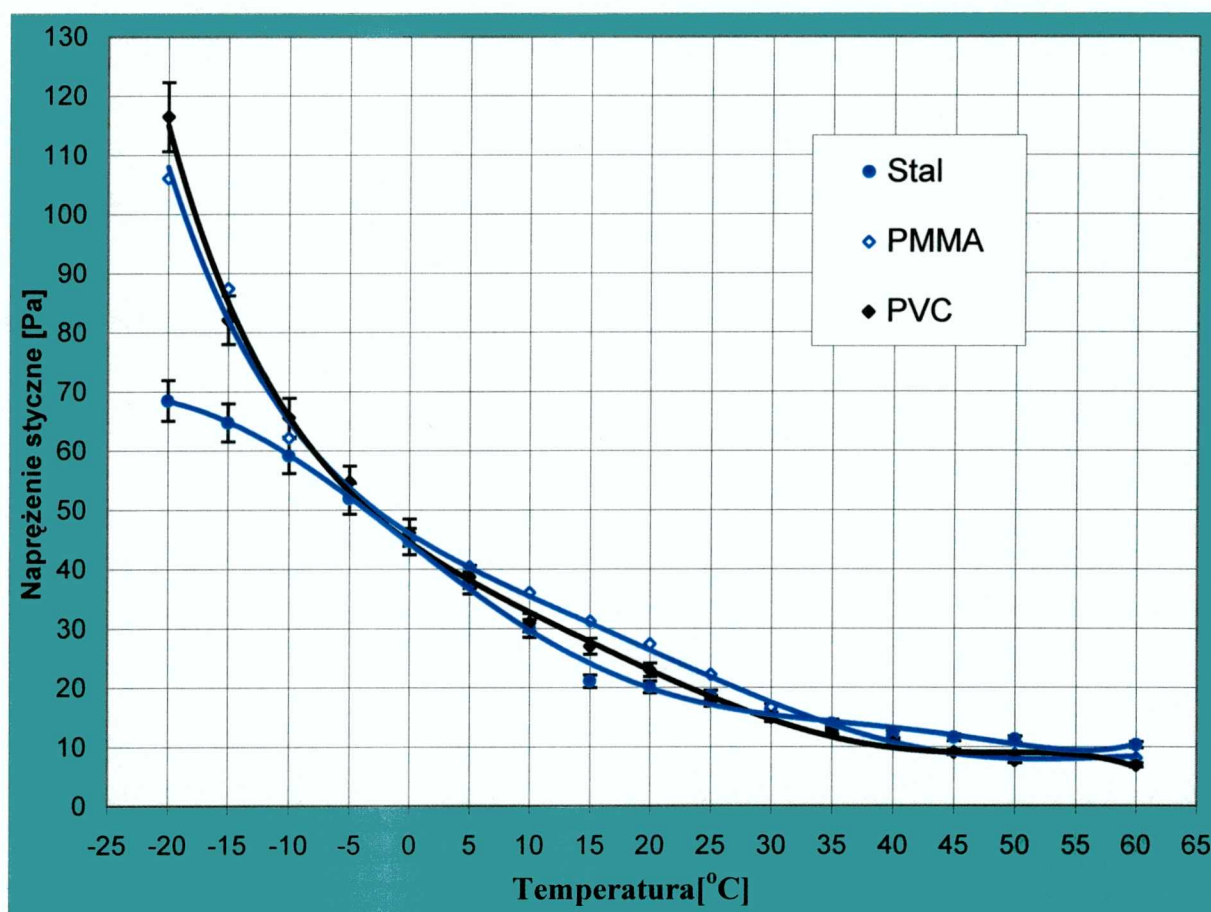
Rys. 9.29. Zmiana wartości naprężeń stycznych w zależności od temperatury dla smaru litowego ŁT4-S3 w pobliżu ścianek o chropowatości $Ra=5\mu m$, wykonanych z różnych materiałów. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167 s^{-1}$ [8].



Rys. 9.30. Zmiana wartości lepkości strukturalnej w zależności od temperatury dla smaru litowego ŁT4-S3 w pobliżu ścianek o chropowatości $Ra=20\mu m$, wykonanych z różnych materiałów. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167 s^{-1}$ [9].

Dla kompleksowego smaru litowego Gerax KU-00 w temperaturze niskiej (rysunek 9.31) widać wyraźną różnicę w wartości naprężeń stycznych, jaką wykazuje ten smar w pobliżu ścianek wykonanych z różnych materiałów. Różnice te w miarę wzrostu temperatury zanikają, co jest zgodne z wynikami badań wcześniejszych [8, 9].

Smar ten jest mniej skłonny do tworzenia warstwy przyściennej w porównaniu z innymi smarami takimi jak STP czy ŁT4-S3. Może to być spowodowane tym, że posiada on niskie stężenie zagęszczacza, które w powstawaniu tej warstwy odgrywa główną rolę. Efekty przyścienne mimo to są jednak widoczne. Pomaga temu fakt, że w skład zagęszczacza litowego kompleksowego poza 12-hydroksystearynianem litu wchodzi także sole kwasów o krótszym łańcuchu węglowodorowym, a przez to bardziej od stearynianu ruchliwe. Z drugiej jednak strony przeważająca część zagęszczacza pozostaje w tych smarach w postaci wstążek o znacznych rozmiarach i „przyciągnięcie” takiej struktury do ścianki przewodu lub cylindra napotyka na trudności.



Rys. 9.31. Zmiana wartości naprężeń stycznych w zależności od temperatury dla kompleksowego smaru litowego Gerax KU-00 w pobliżu ścianek o chropowatości $Ra=1.25\text{ }\mu\text{m}$, wykonanych z różnych materiałów. Gradient prędkości ścinania $D = 0,0167\text{ s}^{-1}$ [10].

W temperaturze niskiej w smarze Gerax KU-00 przy ścianie stalowej widać jednak wyraźny efekt przyścienne i spadek wartości naprężeń stycznych. Wynika to tego, że oddziaływanie dipolowe wzrasta w miarę spadku temperatury [75]. Można przypuszczać, że rozpuszczone w oleju cząstki stearynianu, a szczególnie bardziej ruchliwe sole kwasów o krótszych łańcuchach będą tworzyć warstwę przyścienną mimo niskiej zawartości zagęszczacza w tym smarze. Jest to ważne w wypadku tłoczenia smaru w układach smarowniczych w temperaturze niskiej.

Należy także zwrócić uwagę na fakt, iż niska zawartość procentowa zagęszczacza powoduje, że struktura tego smaru nie jest rozbudowana i sieć połączeń w zawieszynie tego zagęszczacza nie jest gęsta. Wskutek tego rozpuszczone cząstki polarne nie napotykają dużych przeszkód na drodze do ścianki przewodu lub cylindra.

Wartość naprężeń stycznych w tym smarze, w pobliżu ścianek z tworzyw sztucznych jest wyższa aniżeli w pobliżu ścianki stalowej, przy czym naprężenia styczne w pobliżu cylindrów z tworzyw sztucznych są także do siebie zbliżone. Należy zaznaczyć, że inny smar litowy LT4-S3 wykazuje działanie warstwy przyściennej w dużo szerszym zakresie temperatury aniżeli smar Gerax KU-00, co widać po porównaniu rysunków 9.26 i 9.30.

W smarze Gerax KU-00 jest także widoczny znaczny wzrost wartości naprężeń stycznych w miarę obniżania temperatury, podobnie jak w smarze litowym LT4-S3.

9.5. Uwagi i wnioski.

Przeprowadzone badania potwierdzają hipotezę o istnieniu warstwy przyściennej i mechanizmie jej powstawania [8, 9, 10, 11, 13, 25, 26, 77, 85, 86] oraz pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Smary zagęszczone mydłem metalicznym wykazują niższy poziom wartości naprężeń stycznych podczas ich przepływu w pobliżu ścianek metalowych. W pobliżu ścianek metalowych obserwuje się ekstrema wartości tych naprężeń. W smarze Bentor 2 nie widać wyraźnych różnic pomiędzy wartościami naprężeń stycznych rejestrowanych w pobliżu ścianek metalowych, a pomiędzy wartościami tych naprężeń w pobliżu ścianek cylindrów wykonanych z tworzyw sztucznych.
2. Gdy wzrasta wartość gradientu prędkości ścinania i wysokość chropowatości powierzchni następuje wzrost wartości naprężeń stycznych. Dla wyższych gradientów wartość tych naprężeń ulega stabilizacji. Wpływ warstwy przyściennej najwyraźniej uwidacznia się dla mniejszych wartości chropowatości ścianek. W pobliżu ścianek ze stali i tworzyw sztucznych o wyższej chropowatości powierzchni, różnice w wartościach naprężeń stycznych w smarach, zanikają. W pobliżu ścianek z tworzyw sztucznych o niższej chropowatości wartości naprężeń stycznych w smarach plastycznych są do siebie zbliżone.
3. Wpływ warstwy przyściennej widać wyraźniej w temperaturze ujemnej. W miarę wzrostu temperatury różnice wartości naprężeń stycznych w smarach zanikają. W miarę wzrostu temperatury wartość naprężeń stycznych spada w pobliżu ścianek wszystkich cylindrów. Widać wyraźnie znaczny wzrost naprężeń stycznych, a przez to wzrost oporów przepływu smarów plastycznych w miarę obniżania temperatury. Jest to szczególnie widoczne dla smarów litowych, co powoduje konieczność dodania do nich większej ilości depresatorów.
4. W smarach Unilit LT4-EP1 i CSW-1 zarejestrowane wartości naprężeń stycznych są niższe w pobliżu ścianek wykonanych z metali. Różnica w wartościach tych naprężeń utrzymuje się przy niższych wartościach gradientów prędkości ścinania. Najlepiej jest to widoczne dla smaru litowego kompleksowego Unilit LT4-EP1.
5. Smar litowy LT4-S3 wykazuje działanie warstwy przyściennej w dużo szerszym zakresie temperatury aniżeli kompleksowy smar litowy GERAX.
6. Jeżeli w smarze wraz z zagęszczaczem polarnym jest także wypełniacz polarny to oba te związki współdziałają w wytwarzaniu warstwy przyściennej, tak jak ma to miejsce w wypadku smaru Grafitowanego

7. W pobliżu ścianki wykonanej z PTFE wartość naprężeń stycznych w smarach litowych i w aluminiowym Aliten EP-1 jest podobna do odpowiednich naprężeń w pobliżu ścianek metalowych. Dla kompleksowego smaru glinowego Aliten EP-1 powstawanie warstwy przyściennej jest mniej intensywne, aniżeli w smarach zagęszczonych innymi mydlami metalicznymi.

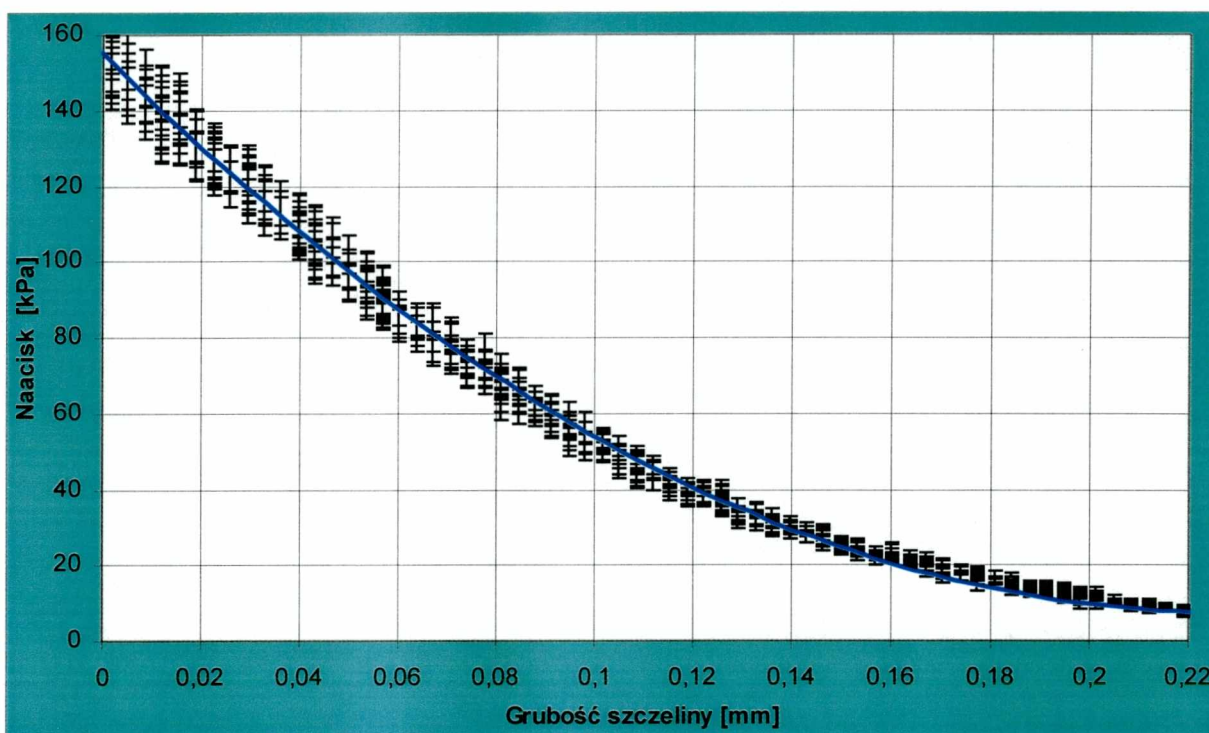
10. Wyniki badań doświadczalnych nad wpływem smaru plastycznego pomiędzy dwóch równoległe zbliżających się do siebie płytek.

10.1. Wyniki pomiarów i ich analiza.

W celu jakościowej oceny zjawiska powstawania warstwy przyściennej w danym smarze przeprowadzono badania doświadczalne nad wpływem smaru plastycznego pomiędzy dwóch równoległe zbliżających się do siebie płytek. Opis stanowiska pomiarowego podano w rozdziale 7.3.2. Badaniom poddano dwa smary: litowy kompleksowy Unilit LT4-EP-1 i bentonitowy Bentor 2. Taki dobór smarów, z których jeden jest zagęszczony mydłem polarnym, a drugi gliną bentonitową wynika z potrzeby dodatkowego sprawdzenia wpływu rodzaju zagęszczacza na powstawanie warstwy przyściennej w smarach plastycznych. Płytki pomiędzy, którymi ściskano smary wykonano z polipropylenu i miedzi.

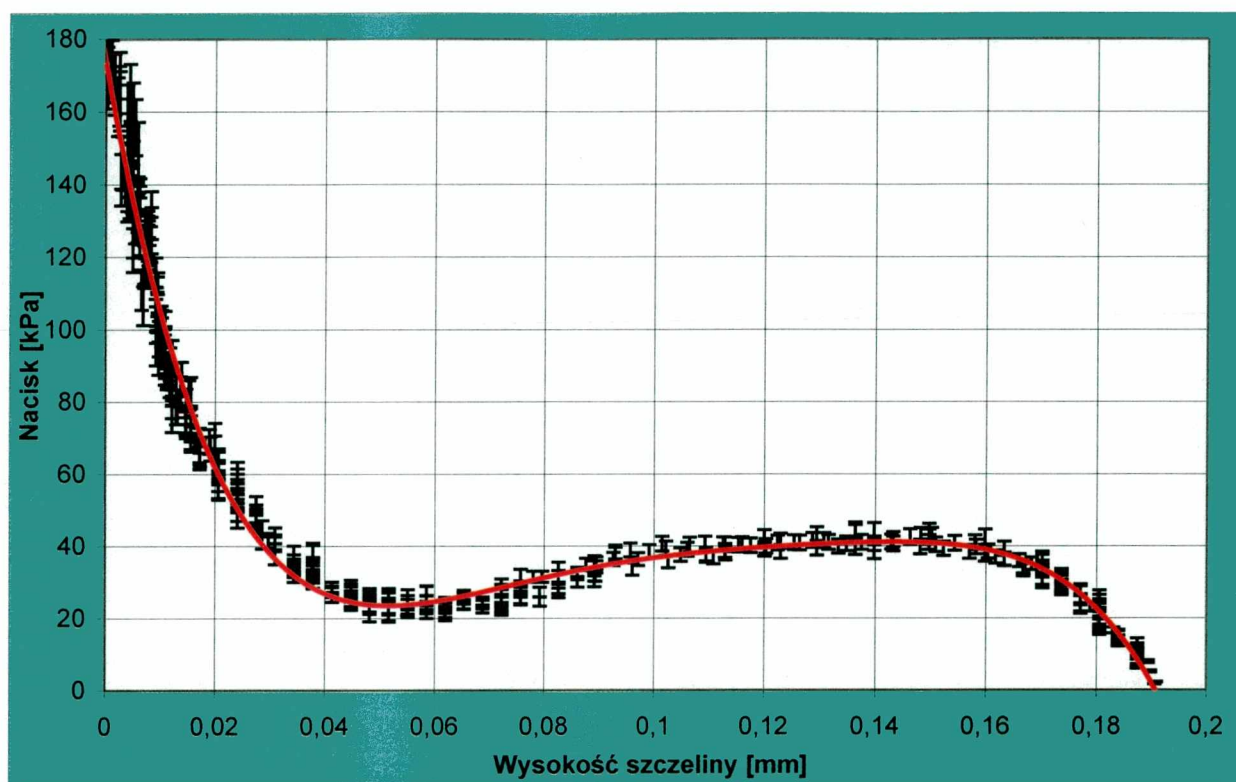
Rysunki od 10.1 Do 10.3 przedstawiają przebieg wzrostu nacisku, jaki powstaje podczas ściskania kompleksowego smaru litowego *Unilit LT4-EP1* pomiędzy dwiema płytkami.

Jak wynika z tych rysunków smar zachowuje się inaczej w pobliżu powierzchni płytek wykonanych z polipropylenu, a inaczej przy powierzchniach płytek wykonanych z miedzi.



Rys. 10.1. Zmiany wartości nacisku powstającego podczas ściskania kompleksowego smaru litowego Unilit LT4-EP1 pomiędzy dwiema płytkami wykonanymi z polipropylenu.

W smarze znajdującym się pomiędzy płytkami polipropylenowymi, podczas wzajemnego zbliżania się tych płytek, przyrost wartości nacisku jest jednostajny. Przy grubości szczeliny równej 0,2 mm wartość tego nacisku wynosi ok. 10 kPa, po czym nacisk ten wzrasta równomiernie według pewnej krzywej do wartości ok. 150 kPa (przy grubości szczeliny dążącej do zera).

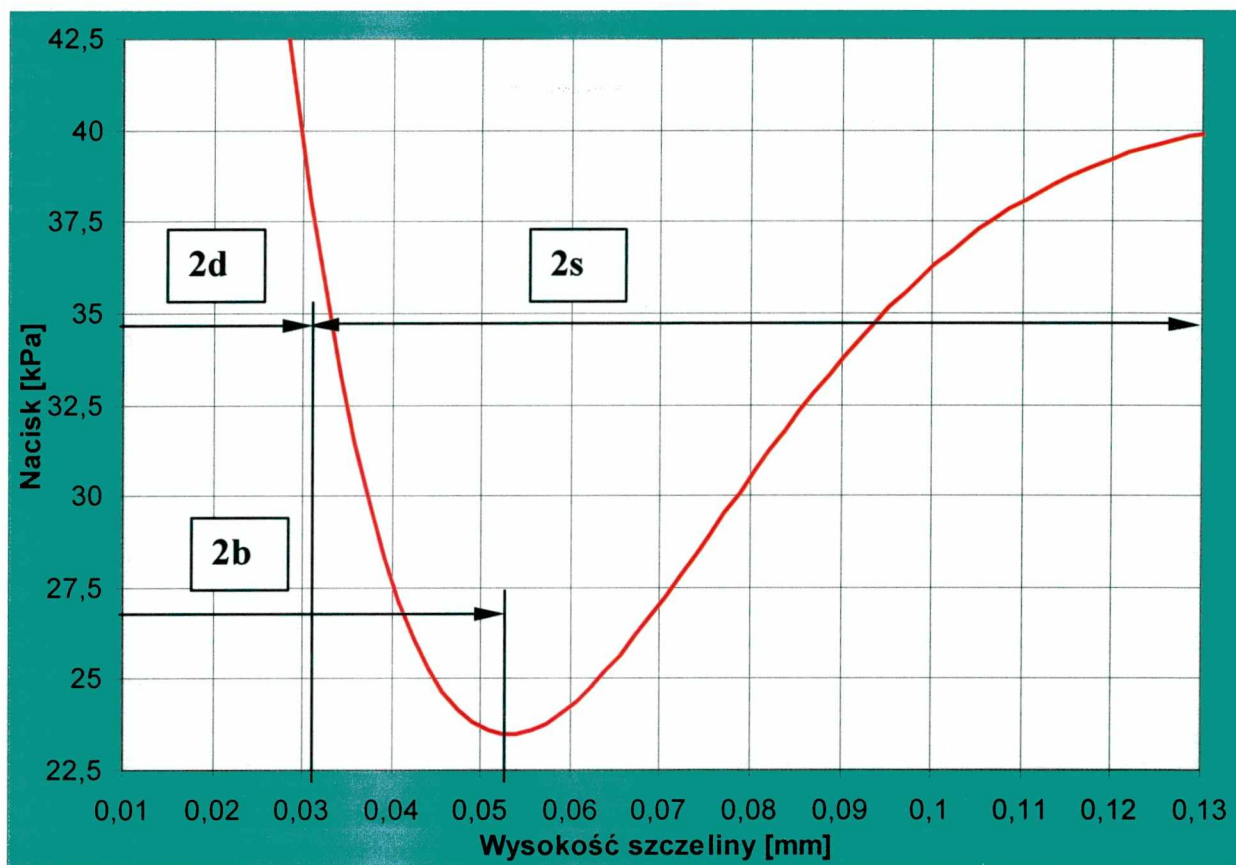


Rys. 10.2. Zmiany wartości nacisku powstającego podczas ściskania kompleksowego smaru litowego Unilit LT4-EP1 pomiędzy dwiema płytkami wykonanymi z miedzi.

Zjawisko powstawania warstwy przyściennej w smarze Unilit LT4-EP1 jest widoczne, gdy smar ten zetknie się z powierzchnią miedzianą, co przedstawiono na rysunku 10.2. Przy ustalonej prędkości zbliżania się do siebie dwóch równoległych płytek miedzianych po początkowym okresie wzrostu wartości nacisku można zaobserwować bardzo wyraźny spadek tej wartości, a następnie jej ponowny wzrost. Z otrzymanego wykresu wynika, że na odcinku odległości pomiędzy płytkami od ok. 0,03 mm do 0,13 mm w miarę spadku grubości szczeliny pojawia się obszar, w którym ten nacisk jest mniejszy co wynika z tego, że również lepkość jest niższa aniżeli w pozostałej masie smaru. Pojawienie się tego minimum dowodzi, że w badanym smarze litowym, w pobliżu powierzchni wykonanej z miedzi pojawia się strefa o obniżonym stężeniu zagęszczacza, czyli strefa zubożona. Jak wykazano podczas badań na reometrze Rheotest 2.1 strefa ta jest odpowiedzialna za spadek wartości naprężeń stycznych w smarach plastycznych [8, 11, 25, 26].

Na rysunku 10.3 przedstawiono w powiększeniu odcinek, na którym widać spadek wartości nacisku. Gdy płytki zbliżą się do siebie na tyle, że dwie (wytworzone przez obie płytki) warstwy przyścienne zaczną się ze sobą przenikać pojawia się wyraźny spadek nacisku. Najpierw, bowiem zetkną się warstwy zubożone, które mają niższą lepkość aniżeli pozostały smar. Zaznaczy się to spadkiem wartości naprężeń stycznych w smarze w tej strefie podczas jego wypływu, a w konsekwencji spadkiem nacisku powstającego pomiędzy płytkami podczas zbliżania się tych płytek. Następnie pojawi się wzrost wartości naprężeń stycznych i nacisku w smarze, gdyż wysokość szczeliny stanie się równa sumie stref powierzchniowych i zacznie się proces ściskania tych stref. W kolejnym etapie nastąpi dalsze ściskanie i dalszy wzrost siły nacisku. Wywołane jest to ściskaniem cząstek zaadsorbowanych na powierzchniach metalowych, które nie dopuszczają do bezpośredniego zetknięcia się płytek. Spadek wartości nacisku w smarze pomiędzy płytkami miedzianymi dowodzi istnienia warstw przyściennych na ich powierzchniach. Z dalszym wzrostem siły nacisku zaobserwuje się też odkształcenie materiałów płytek oraz układu obciążającego.

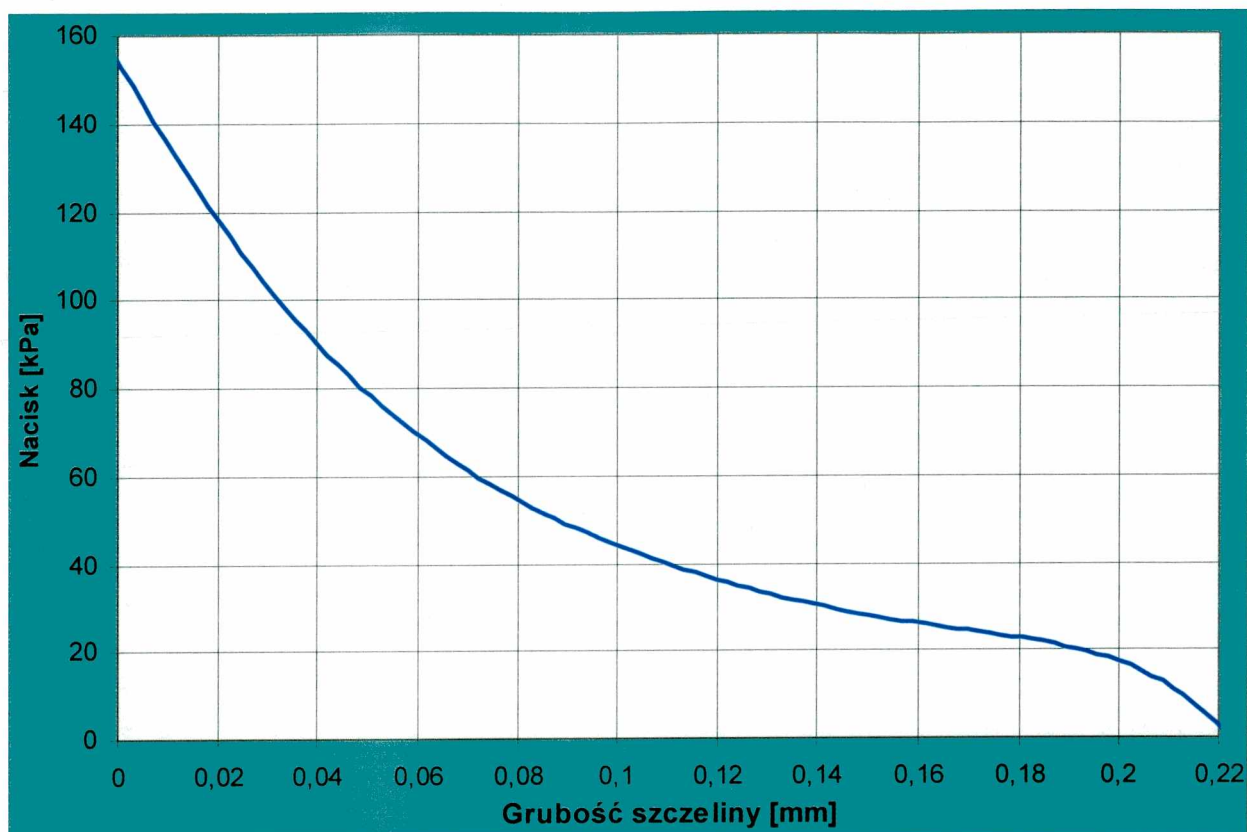
Na podstawie otrzymanych wyników badań można wyznaczyć wysokość warstwy przyściennej. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że warstwa przyścienna wytwarza się na obu zbliżających się do siebie płytkach, dlatego widoczne na rysunku 10.3 długości odcinków należy podzielić przez 2. Strefa zubożona oznaczona symbolem *s* i będąca początkiem warstwy przyściennej pojawia się w odległości ok. 65 μm od powierzchni metalu, a jej wysokość wynosi około 50 μm (wynika to z rysunku 10.3, czyli podzielenia przez 2 długości odcinka oznaczonego 2*s*). Strefa powierzchniowa *d* posiada, zatem wysokość ok. 15 μm natomiast obszar, w którym rozrzedzenie jest największe znajduje się w odległości *b* od powierzchni ścianki, i wynosi ok. 27 μm . Można zatem powiedzieć, że powstała na powierzchni miedzianej warstwa przyścienna ma wysokość ok. 65 μm .



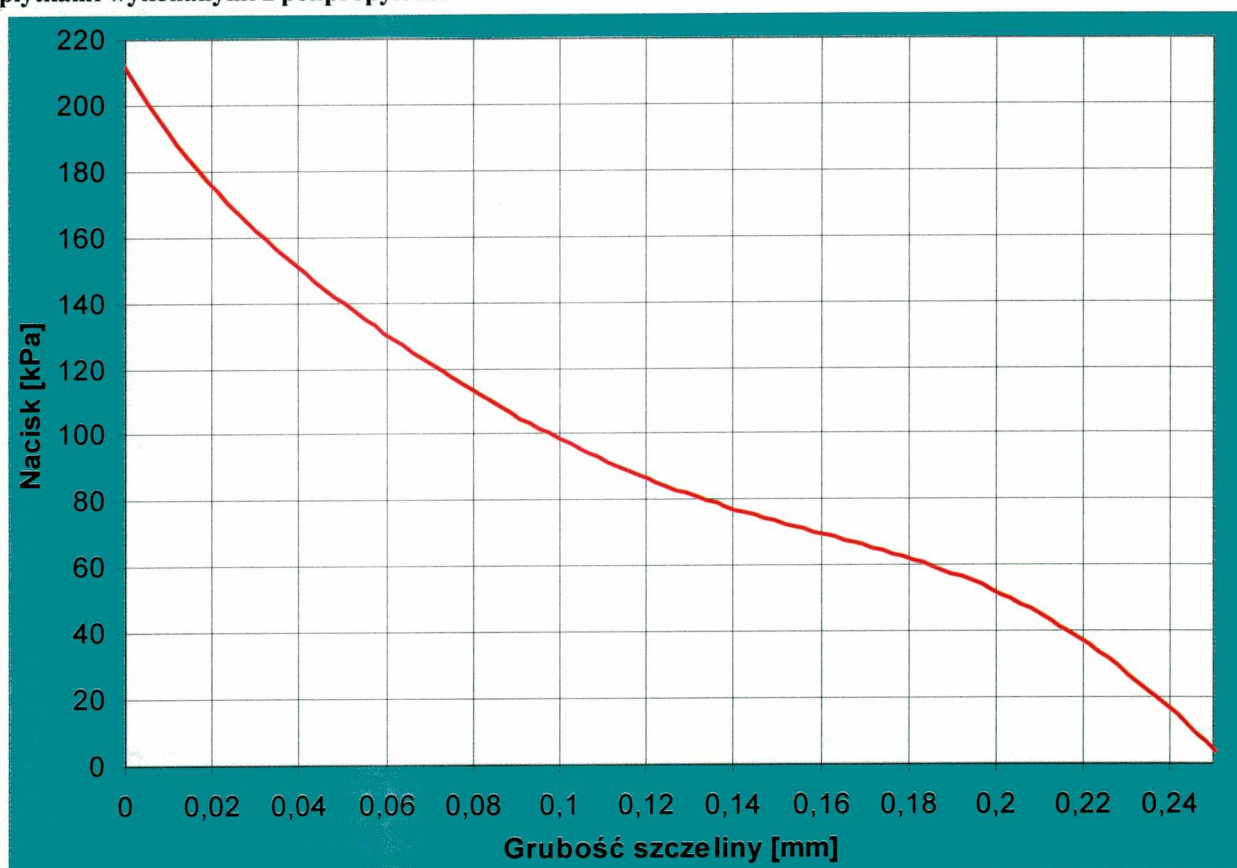
Rys. 10.3. Przebieg wartości nacisku w strefie rozrzedzenia w kompleksowym smarze litowym Unilit ŁT4-EP1 przy powierzchni płytki miedzianej.

Przebiegi zmian wartości nacisku w smarze pomiędzy płytkami miedzianymi wyraźnie różnią się od przebiegu tego nacisku, gdy ten sam smar ściskany jest pomiędzy płytkami wykonanymi z polipropylenu (rysunek 10.1). Zdaniem autora niniejszej pracy wyniki przeprowadzonego doświadczenia są dowodem powstawania warstwy przyściennej w smarach plastycznych podczas kontaktu z powierzchniami metalowymi. Warstwa ta posiada inne właściwości reologiczne aniżeli smar plastyczny bardziej oddalony od ścianki.

Przebieg wartości nacisku dla smaru bentonitowego **Bentor 2** znajdującego się pomiędzy zbliżającymi się do siebie dwiema równoległymi płytkami przedstawiono na rysunkach 10.4 i 10.5. Przedstawione na tych wykresach krzywe wyznaczone na podstawie wartości średnich z trzech pomiarów. Przedziały ufności co do wartości odchyłek od wartości średnich są takie same jak przedstawione na rysunkach 10.1 i 10.2.



Rys. 10.4. Zmiana wartości nacisku podczas ściskania smaru bentonitowego Bantor 2 pomiędzy dwiema płytkami wykonanymi z polipropylenu.



Rys. 10.5. Zmiany wartości nacisku podczas ściskania smaru bentonitowego Bantor 2 pomiędzy dwiema płytkami wykonanymi z miedzi.

Podczas wyciskania smaru Bentor 2 pomiędzy dwóch płytek nie zaobserwowano zakłóceń w przebiegu krzywej wzrostu nacisków. Wzrost ten jest raczej jednostajny bez ekstremów czy nawet punktów siodłowych na wykresach, a zatem smar Bentor 2 nie tworzy warstwy przyściennej

Zdaniem autora jest to spowodowane składem chemicznym i strukturą tego smaru. Zagęszczacz w smarze Bentor 2 jest w postaci płytek, których rozmiar minimalny wynosi ok. 2 - 3 μm [6], ale tworzą one bryłki o rozmiarze ponad 20 μm (rysunek 9.6), zatem rozmiar tych skupisk jest tej samej wielkości co grubość strefy powierzchniowej i tego samego rzędu, co wysokość całej warstwy przyściennej. W takim wypadku ruch cząstki o tak dużych rozmiarach jest bardzo utrudniony, a przez to utrudnione jest także powstanie warstwy przyściennej. Nie bez znaczenia jest także to, że smar ten inaczej aniżeli inne smary ma zagęszczacz o słabej polarności oraz niewielką ilość dodatków polarnych.

10.2. Podsumowanie i wnioski

Przedstawione w tym rozdziale wyniki pomiarów wraz z ich analizą wykazały, że w kompleksowym smarze litowym Unilit LT4-EP1 znajdującym się w pobliżu ścianki wykonanej z miedzi, powstaje warstwa przyścienna. Właściwości reologiczne tej warstwy są inne aniżeli właściwości smaru znajdującego się w obszarze bardziej oddalonym od polarnej powierzchni. Warstwa o takich właściwościach nie powstaje w pobliżu powierzchni wykonanej z tworzywa sztucznego, jakim jest polipropylen.

Należy też podkreślić, że gdyby warstwa przyścienna powstawała w wyniku odpychania wtedy w pewnej odległości od ścianki (prawdopodobnie w takiej samej, w jakiej obserwujemy rozrzedzenie) pojawiłby się wzrost wartości nacisku. Spowodowany by on był zagęszczeniem struktury smaru przez odepchnięty od ścianki zagęszczacz. Jednak w dość dużej odległości od ścianki (jak na skalę zjawiska) pojawia się rozrzedzenie (dla miedzi ok. 27 μm). Gdyby za to zjawisko odpowiedzialne było odpychanie wtedy spadek naprężenia zarejestrowano by tuż przy ścianie, a nie w obserwowanych odległościach.

Wynik doświadczenia jest dowodem potwierdzającym wystąpienie warstwy przyściennej w smarach plastycznych na metalowej powierzchni. Doświadczenia wskazują również, że warstwa przyścienna powstaje w wyniku przyciągania cząstek zagęszczacza do powierzchni metalowych, a nie ich odpychania. Można, zatem sformułować następujące wnioski:

1. Podczas doświadczenia zaobserwowano warstwę przyścienną w smarze litowym przy powierzchni miedzianej.
2. Nie zaobserwowano warstwy przyściennej przy powierzchni wykonanej z polipropylenu.
3. Nie zaobserwowano tworzenia przez smar bentonitowy Bentor 2 z zagęszczaczem niepolarnym, warstwy przyściennej w pobliżu powierzchni miedzianych jak też w pobliżu powierzchni polipropylenowych.

11. Badania doświadczalne nad oporami przepływu smarów plastycznych w przewodach.

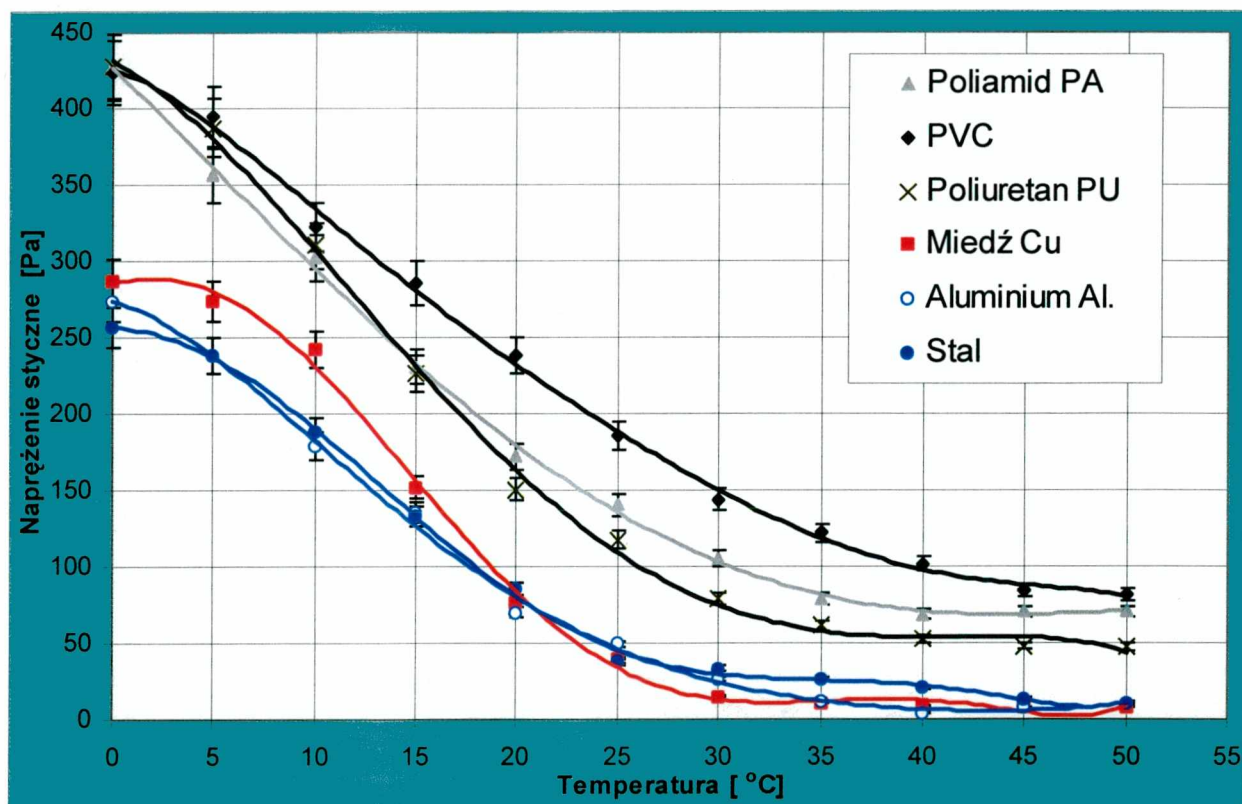
11.1. Wpływ rodzaju materiału przewodu na wartość naprężeń stycznych podczas przepływu smarów plastycznych.

Pomiary prowadzono przy stałej wartości gradientu prędkości ścinania smaru $D = 0,064 \text{ s}^{-1}$ na stanowisku opisanym w podrozdziale 7.4.1. Tak małą wartość gradientu prędkości ścinania dobrano, w celu sprawdzenia wpływu warstwy przyściennej na wartość naprężeń stycznych podczas przepływu smarów w przewodach wykonanych z różnych materiałów. Wykresy zależności naprężeń stycznych od temperatury przedstawione na poniższych rysunkach są wynikiem obliczenia średniej statystycznej z dziesięciu powtórzonych pomiarów.

Kompleksowy smar litowy Unilit ŁT4-EP1.

Na rysunku 11.1 przedstawiono zależność naprężenia stycznego od temperatury w smarze litowym Unilit ŁT4-EP1 podczas jego przepływu przez przewody o średnicy wewnętrznej $\phi = 6 \text{ mm}$ wykonane z różnych materiałów.

Na rysunku tym widoczne są wyraźne różnice w wartościach naprężeń stycznych podczas przepływu tego smaru przez przewody wykonane z różnych materiałów.



Rys. 11.1. Zależność wartości naprężeń stycznych od temperatury podczas przepływu kompleksowego smaru litowego Unilit ŁT4-EP1 przez przewody wykonane z różnych materiałów. Gradient prędkości ścinania $D = 0,064 \text{ s}^{-1}$.

Naprężenie styczne podczas przepływu smaru Unilit LT4-EP1 przy gradiencie prędkości ścinania $D = 0,064 \text{ s}^{-1}$ w przewodach z tworzyw sztucznych jest wyższe o ok. 30% od odpowiadających im naprężeń w przewodach metalowych. Niższe wartości naprężeń stycznych podczas przepływu w przewodach metalowych można wytłumaczyć jako wynik powstawania warstwy przyściennej na ściankach metalowych.

Jak wcześniej podkreślano w skład warstwy przyściennej wchodzi strefa powierzchniowa i strefa zubożona. Podczas pomiaru w reometrze rotacyjnym niewielka wartość gradientu prędkości ścinania nie powoduje niszczenia strefy zubożonej, gdyż pomiar prowadzono bardzo krótko i w tym czasie nie mogło nastąpić zniszczenie tej strefy. Inaczej jest w wypadku przepływu przez przewód, gdzie kolejna wpływająca do przewodu porcja smaru powoduje niszczenie, charakteryzującej się obniżoną wartością lepkości, strefy zubożonej nawet dla niewielkiej prędkości przepływu. Zostaje jednak strefa powierzchniowa, w której lepkość smaru z upakowanymi w tej strefie cząstkami zagęszczacza jest duża. W związku z tym różnica w wielkości oporów przepływu wynika z istnienia strefy powierzchniowej w przewodzie. Składa się ona z przyciągniętych cząstek polarnych do ścianki przewodu metalowego. Strefa ta pokryje ściankę przewodu powodując także zmniejszenie oporów przepływu. Można powiedzieć, że „współczynnik tarcia” smaru o strefę powierzchniową jest mniejszy aniżeli „współczynnik tarcia” smaru o ściankę przewodu.

Dla wszystkich przewodów widać wyraźny spadek wartości naprężeń stycznych w miarę wzrostu temperatury i ich stabilizację, w temperaturze wyższej ($30^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$).

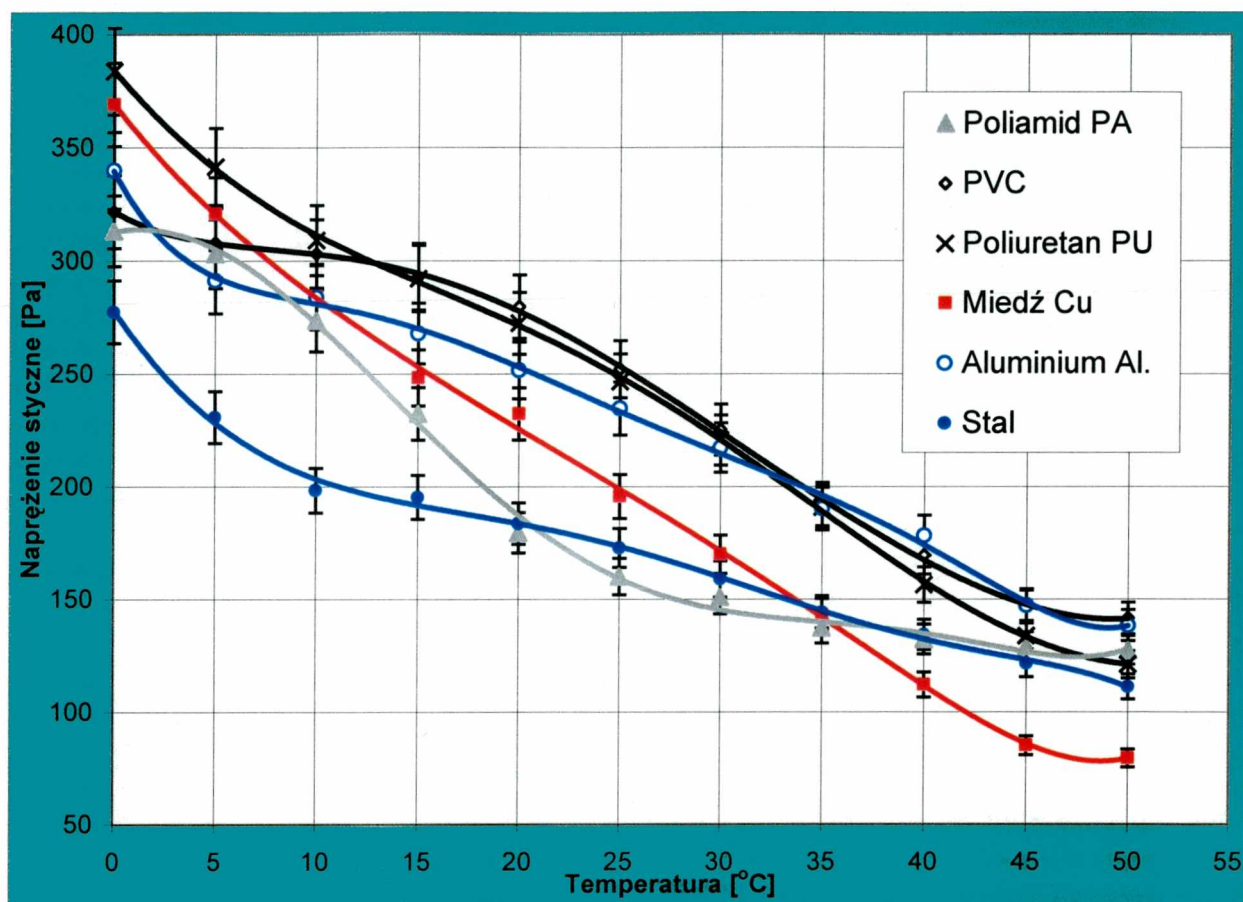
11.1.2. Smar bentonitowy Bentor 2.

Na rysunku 11.2 przedstawiono krzywe zależności naprężeń stycznych od temperatury w smarze bentonitowym Bentor 2 podczas jego przepływu przez przewody o średnicy wewnętrznej $\phi = 6 \text{ mm}$ wykonane z różnych materiałów.

Smar ten jest zagęszczony niepolarnym bentonitem, a zatem nie tworzy on warstwy przyściennej. Na przedstawionym wykresie nie widać spadku wartości naprężeń stycznych w badanym smarze podczas przepływu w pobliżu ścianek metalowych, jak miało to miejsce dla kompleksowego smaru litowego Unilit LT4-EP1.

Istnieją jednak różnice w wartościach naprężeń stycznych podczas przepływu smaru Bentor 2 w przewodach z różnych materiałów. Powodem istnienia tych różnic nie jest pojawienie się warstwy przyściennej, ponieważ nie widać aby wartości tych naprężeń, które zarejestrowano w przewodach wykonanych z tworzyw sztucznych były wyższe od wartości odpowiadających im naprężeń w przewodach metalowych. Różnice te są raczej spowodowane indywidualnymi właściwościami fizykochemicznymi materiału poszczególnych przewodów i smaru Bentor 2.

W zachowaniu się obydwu smarów widać też inne właściwości. W temperaturze niższej smar Unilit LT4-EP1 wykazuje wyższe opory przepływu aniżeli Bentor 2. Jest to interesujące zważywszy, że Bentor 2 jest smarem o wyższej liczbie konsystencji. Zdaniem autora niniejszej pracy rolę odgrywa tutaj zjawisko silnego wzrostu lepkości dla smarów litowych w temperaturze niższej, którego wyjaśnienie przedstawiono w rozdziale 9.4.



Rys. 11.2 Zależność wartości naprężeń stycznych od temperatury podczas przepływu smaru bentonitowego Bentor 2 przez przewody wykonane z różnych materiałów. Gradient prędkości ścinania $D = 0,064 \text{ s}^{-1}$.

W miarę wzrostu temperatury wartość naprężeń stycznych spada dla obydwu smarów we wszystkich rodzajach przewodów. Jednak w smarze Unilit LT4-EP1 spadek ten wraz ze wzrostem temperatury jest dużo większy aniżeli w smarze Bentor 2, który jest pod tym względem stabilniejszy. Zdaniem autora niniejszej pracy takie zachowanie się smaru Bentor 2 można wyjaśnić w oparciu o zjawiska dipolowo-polarne. Związki polarne w smarze oddziałują pomiędzy sobą przyciągając się wzajemnie, co powoduje wzrost lepkości smaru. W miarę wzrostu temperatury spadek lepkości smaru Unilit LT-4EP1 jest wynikiem zarówno spadku lepkości oleju bazowego jak i osłabienia oddziaływania dipolowego pomiędzy składnikami polarnymi tego smaru. W wypadku smaru Bentor 2 spadek wartości naprężeń stycznych wraz z temperaturą jest związany tylko ze spadkiem lepkości oleju bazowego, ponieważ zagęszczacz nie będzie oddziaływał polarnie. Smar ten nie posiada też dużej liczby innych dodatków polarnych, co ma związek ze strukturą tego smaru. Jest on bowiem smarem glinowym (iłowym), a środki polarne mogą spowodować rozmiękczenie smaru poprzez oddziaływanie ze strukturą organiczno-iłową [4]. Jest to jedną z przyczyn w wyniku, której smar Bentor 2 nie wykazuje tak dużych spadków lepkości wraz z temperaturą, jak smar litowy Unilit LT4-EP1.

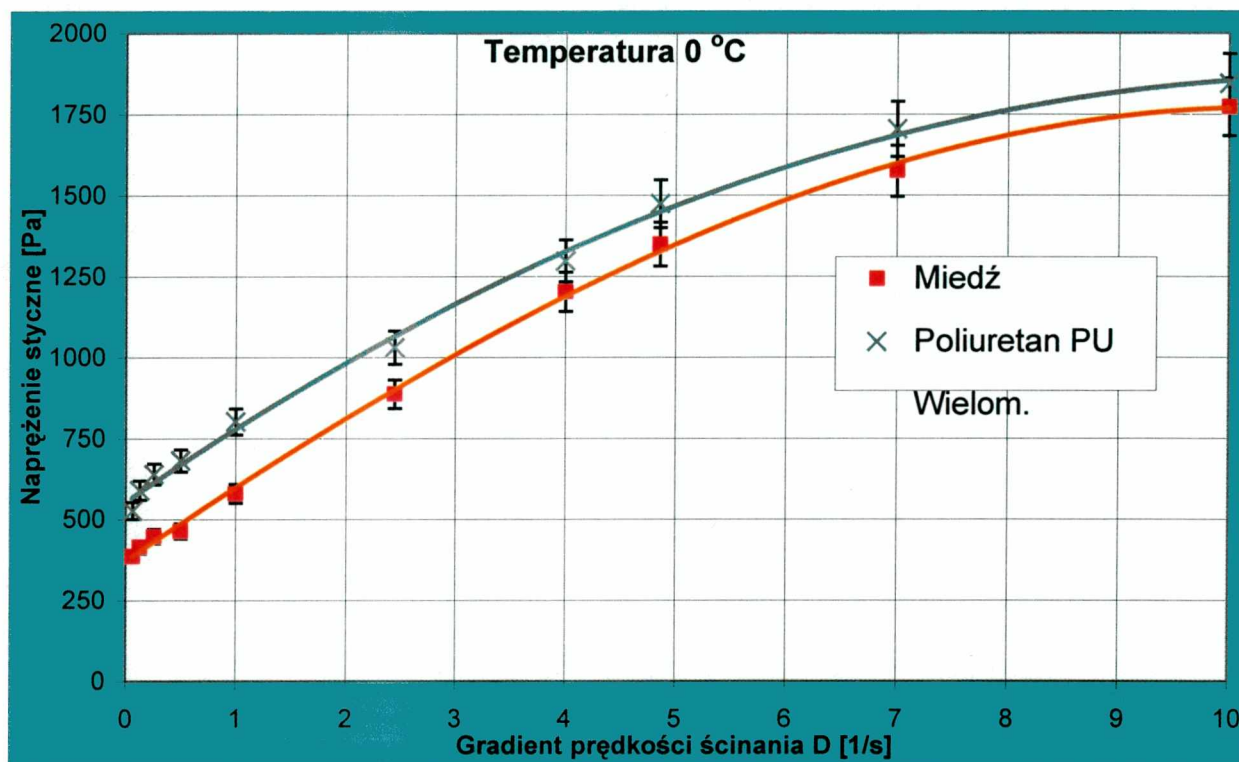
Podsumowując można stwierdzić, że zarówno rodzaj smaru jak i materiał przewodu mają istotny wpływ na wartości naprężeń stycznych i wartości oporów przepływu smarów plastycznych w przewodach.

11.2. Porównanie wartości naprężeń stycznych uzyskanych podczas pomiarów w reometrze rotacyjnym i reometrze kapilarnym.

Pomiary dla przewodów wykonanych z miedzi i poliuretanu o średnicy wewnętrznej $\phi = 6$ mm przeprowadzono na stanowisku badawczym i według metodyki podanej w rozdziale 7.4.1. Metodykę i przebieg pomiarów prowadzonych w reometrze rotacyjnym przedstawiono w rozdziale 7.3.1.

Kompleksowy smar litowy Unilit LT4-EP1

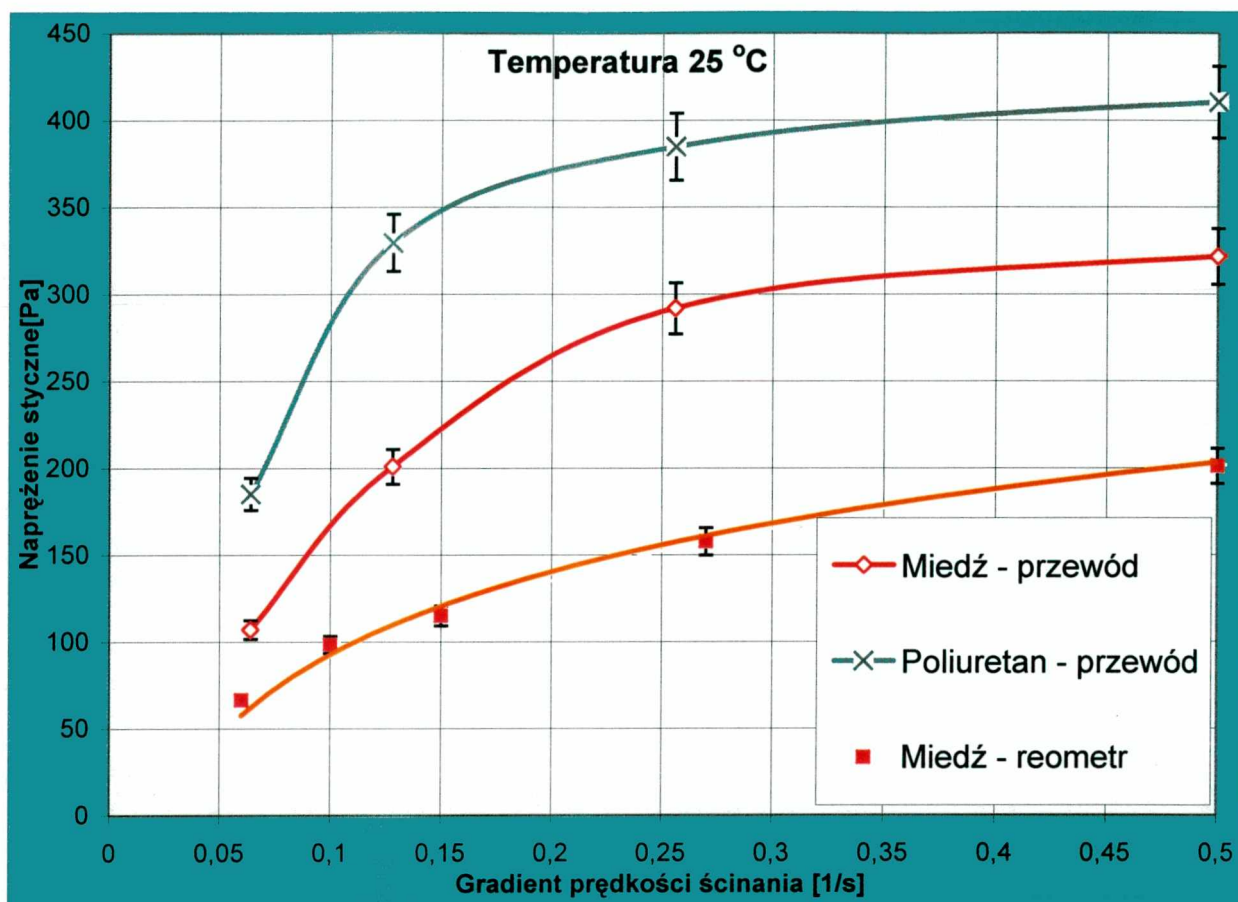
Na rysunkach 11.3, 11.4, 11.5 i 11.6 przedstawiono zależność naprężeń stycznych od gradientu prędkości ścinania dla smaru litowego Unilit LT4-EP1 w przewodach wykonanych z różnych materiałów.



Rys. 11.3. Porównanie wartości naprężeń stycznych dla kompleksowego smaru litowego Unilit LT4-EP1 w zależności od gradientu prędkości ścinania w przewodach: miedzianym i poliuretanowym o średnicy $\phi = 6$ mm. Temperatura pomiaru = 0 °C.

Z rysunku 11.3 wynika wyraźnie, że naprężenie styczne wzrasta w miarę wzrostu gradientu prędkości ścinania. Różnice w wartościach naprężeń stycznych dla smaru Unilit LT4-EP1 w pobliżu ścianek wykonanych z różnych materiałów są widoczne dla małych gradientów prędkości, a w miarę wzrostu gradientu różnica ta zanika.

Na rysunku 11.4 przedstawiono porównanie wartości naprężeń stycznych podczas przepływu smaru Unilit LT4-EP1 w przewodach i w reometrze rotacyjnym w zakresie niskich wartości gradientu prędkości ścinania. Widać na nim, że wartości naprężeń stycznych smaru płynącego w przewodzie miedzianym wzrastają bardziej aniżeli wartości odpowiednich naprężeń zarejestrowanych w reometrze w pobliżu powierzchni cylindra miedzianego.



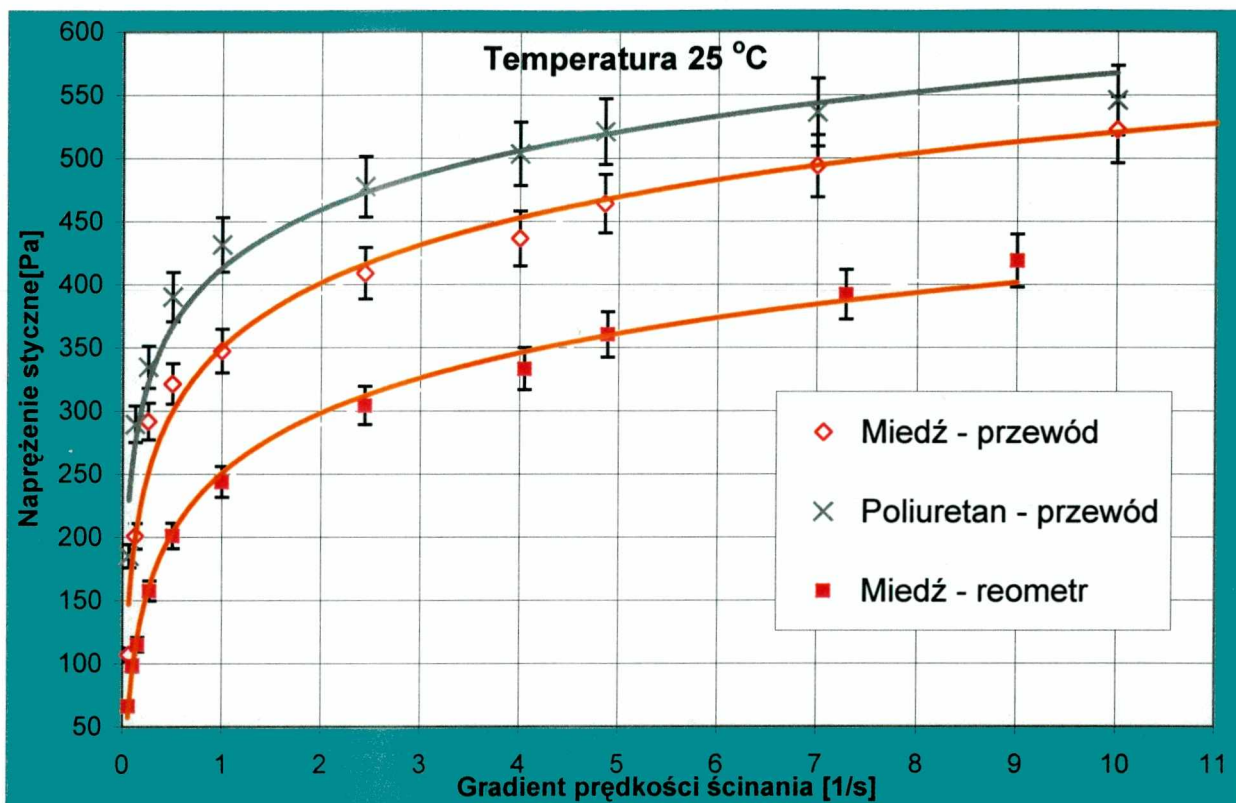
Rys. 11.4. Porównanie wartości naprężeń stycznych w kompleksowym smarze litowym Unilit ŁT4-EP1 podczas jego przepływu w przewodach i w reometrze Rheotest 2.1 w zakresie niskich wartości gradientu prędkości ścinania. Temperatura pomiaru = 25 °C.

Wzrost wartości gradientu prędkości ścinania powoduje niszczenie warstwy przyściennej, która powstając na ścianie przewodu miedzianego jest odpowiedzialna za niższą wartość naprężeń stycznych podczas przepływu smaru litowego w tym przewodzie.

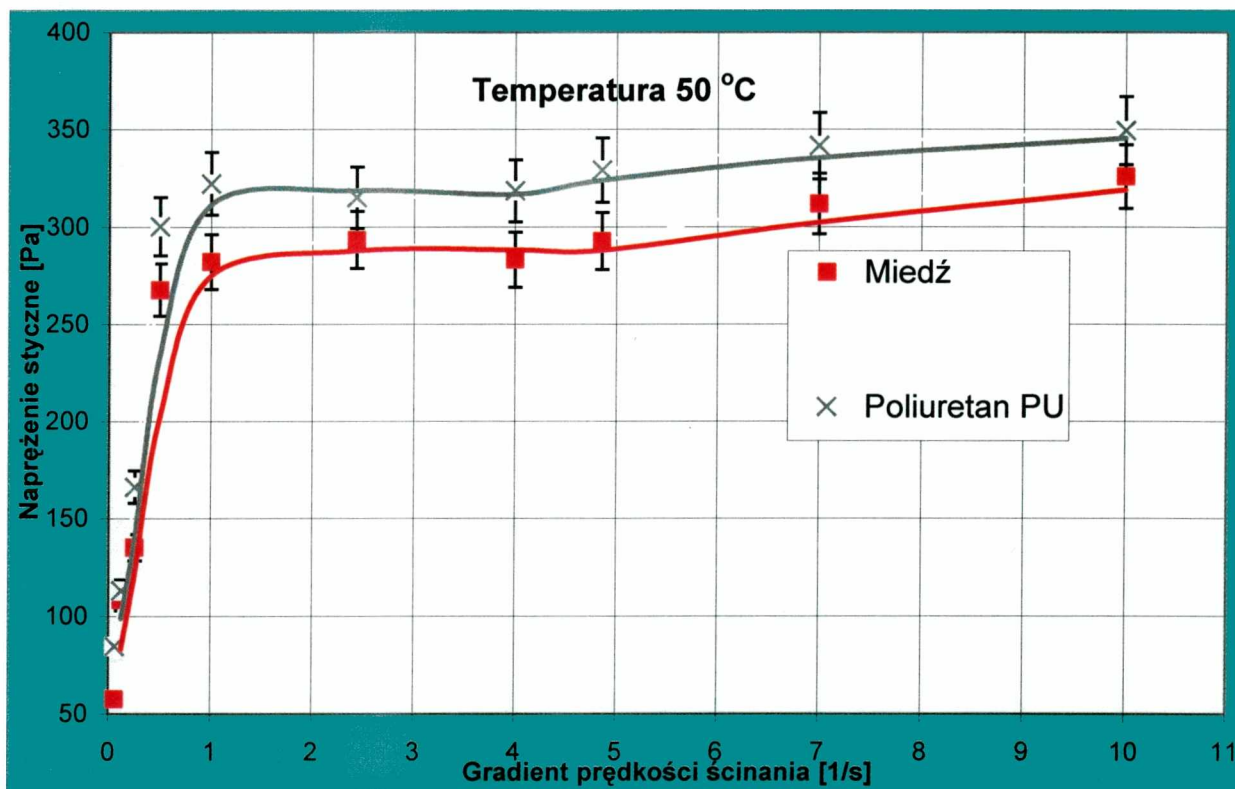
Na rysunkach 11.4 i 11.5 widać także różnicę w wartościach naprężeń stycznych zarejestrowanych w przewodzie miedzianym i w reometrze w pobliżu ścianki cylindra miedzianego. Wyjaśnienia tych różnic należy szukać w oparciu o naturę przepływu w reometrze rotacyjnym i w przewodach.

Podczas pomiaru w reometrze rotacyjnym niewielka wartość gradientu prędkości ścinania nie powoduje niszczenia strefy zubożonej, gdyż pomiar prowadzono bardzo krótko i w tym czasie nie mogło nastąpić zniszczenie tej strefy. Inaczej jest w wypadku przepływu przez przewód, gdzie jak przedstawiono wcześniej kolejna wpływająca do przewodu porcja smaru powoduje niszczenie, charakteryzującej się obniżoną wartością lepkości, strefy zubożonej nawet dla niewielkiej prędkości przepływu. W reometrze rotacyjnym gdzie ścinanie odbywa się w tej samej masie smaru i nie napływa jego świeża porcja jak ma to miejsce w przewodzie, warstwa przyścienna utrzymuje się także w zakresie wyższych wartości gradientów prędkości ścinania.

Należy także zwrócić uwagę, że wytrzymałość włókna zagęszczacza litowego wynosi ok. 5000 Pa [49], a zarejestrowana w smarze Unilit ŁT4-EP1 różnica w wartościach naprężeń stycznych w pobliżu powierzchni miedzianej w obu urządzeniach ma miejsce w zakresie naprężeń niższych od 400 Pa. Wynika z tego, że przyczyną pojawienia się różnic w wartościach naprężeń stycznych nie jest zerwanie włókien zagęszczacza.



Rys. 11.5. Porównanie wartości naprężeń stycznych w kompleksowym smarze litowym Unilit LT4-EP1 podczas jego przepływu w przewodach i w reometrze Rheotest 2.1 w zależności od gradientu prędkości ścinania. Temperatura pomiaru = 25 °C.



Rys. 11.6. Porównanie wartości naprężeń stycznych w kompleksowym smarze litowym Unilit LT4-EP1 w zależności od gradientu prędkości ścinania podczas jego przepływu w przewodach: miedzianym i poliuretanowym o średnicy $\phi = 6$ mm. Temperatura pomiaru = 50 °C.

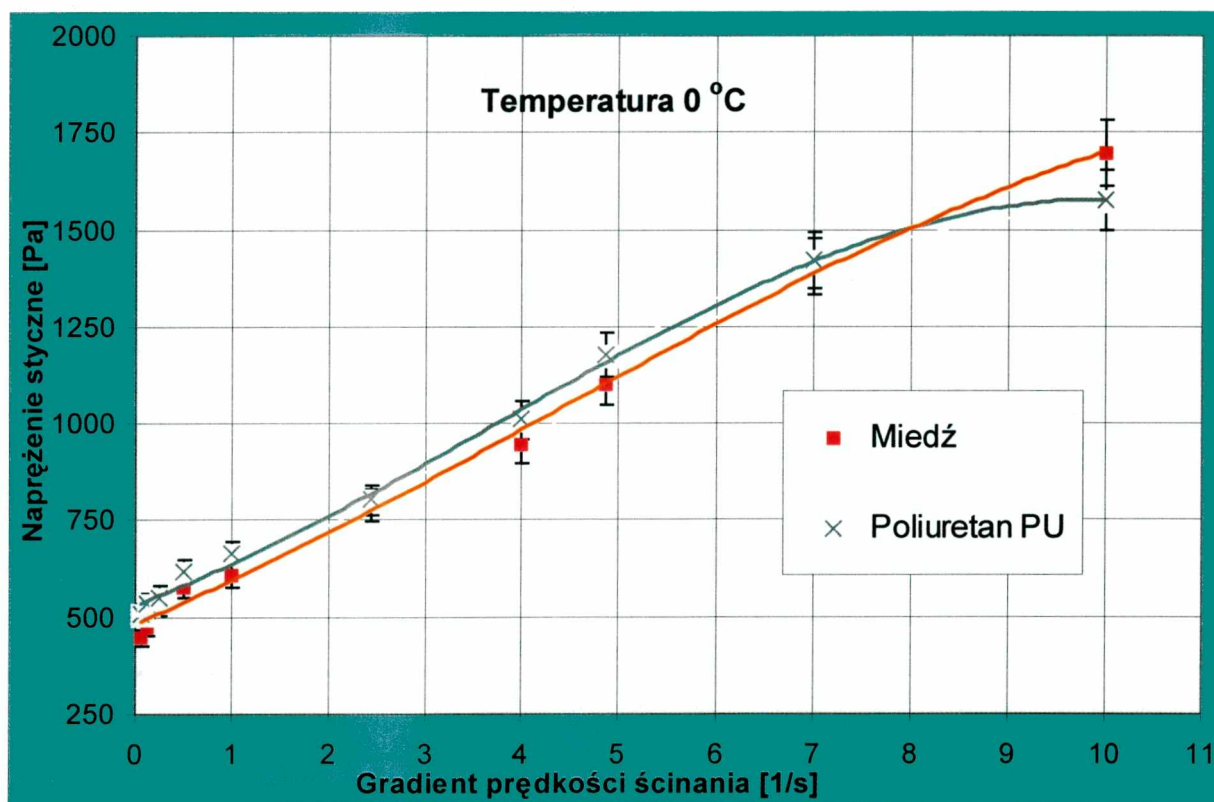
Wzrost temperatury powoduje spadek wartości naprężeń stycznych, co jest widoczne przy porównaniu wartości naprężeń stycznych przedstawionych na rysunkach 11.3, 11.5 i 11.6. W wyższych temperaturach następuje szybsze narastanie wartości naprężeń stycznych dla niewielkich wartości gradientów prędkości ścinania podczas przepływu smaru Unilit LT4-EP1 w przewodach.

Smar bentonitowy Bentor 2

Na rysunkach 11.7, 11.8, 11.9 i 11.10 przedstawiono kształtowanie się wartości naprężeń stycznych w smarze bentonitowym Bentor 2 w zależności od gradientu prędkości ścinania podczas jego przepływu w przewodach wykonanych z różnych materiałów.

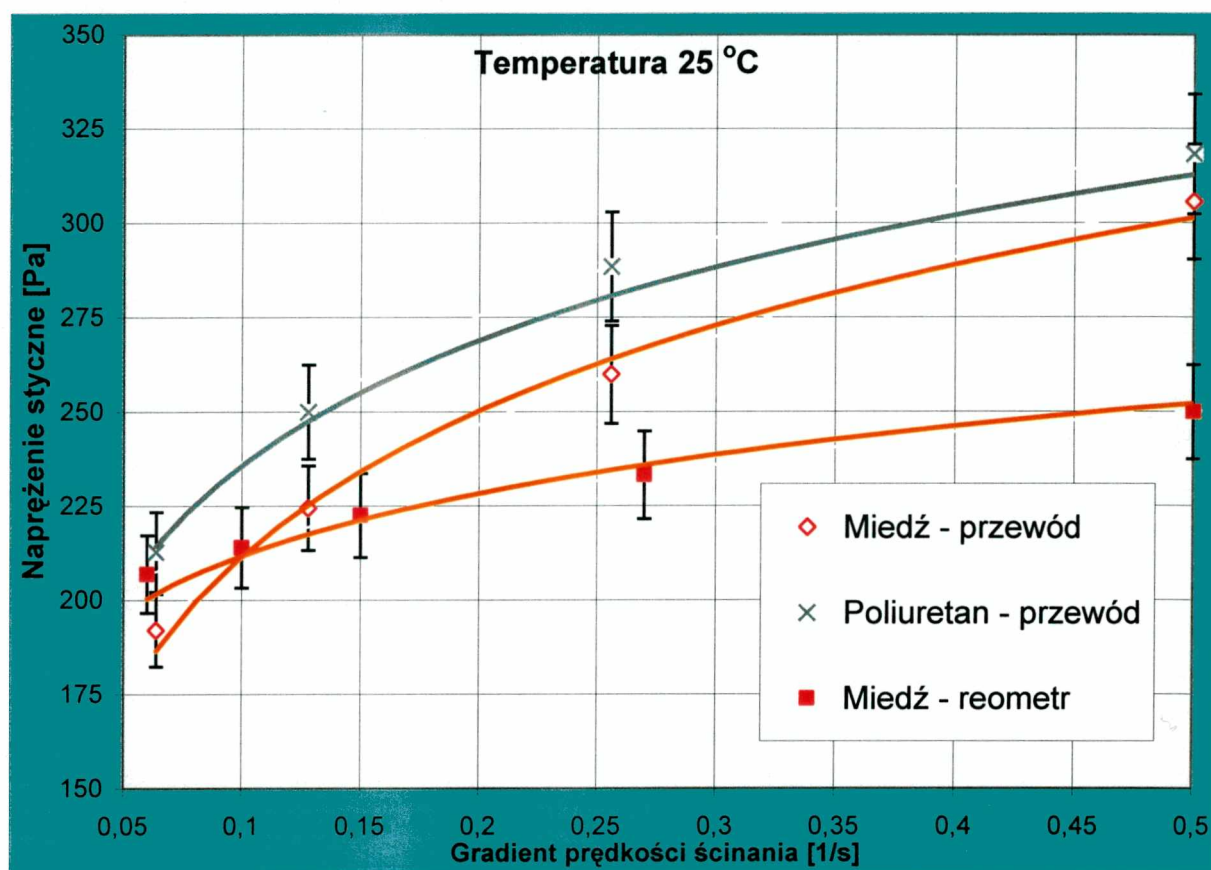
Zwraca tutaj także uwagę fakt, że smar Unilit LT4-EP1 o klasie konsystencji 1 wykazuje wartości naprężeń stycznych wyższe aniżeli smar Bentor 2, który posiada stopień konsystencji równy 2.

W temperaturze 0 °C istotną rolę odgrywa zjawisko silnego wzrostu lepkości smarów litowych, które ma miejsce w temperaturze niskiej (rozdział 9.4). W temperaturze wyższej wyjaśnienia tego zjawiska należy szukać w oparciu o strukturę tych smarów. Wpływ na takie zachowanie się obu smarów ma oddziaływanie dipolowe, ponieważ smar Unilit LT4-EP1 posiada zagęszczacz polarny, a także więcej innych dodatków polarnych aniżeli smar Bentor 2 (patrz tabela 7.1 w rozdziale 7.2). Dlatego w badanym smarze litowym wzajemne przyciąganie cząstek zagęszczacza i dodatków stanowi kolejną przeszkodę, którą muszą pokonać naprężenia styczne.



Rys. 11.7. Porównanie wartości naprężeń stycznych w smarze bentonitowym Bentor 2 w zależności od gradientu prędkości ścinania podczas jego przepływu w przewodach: miedzianym i poliuretanowym o średnicy $\phi = 6$ mm. Temperatura pomiaru = 0 °C.

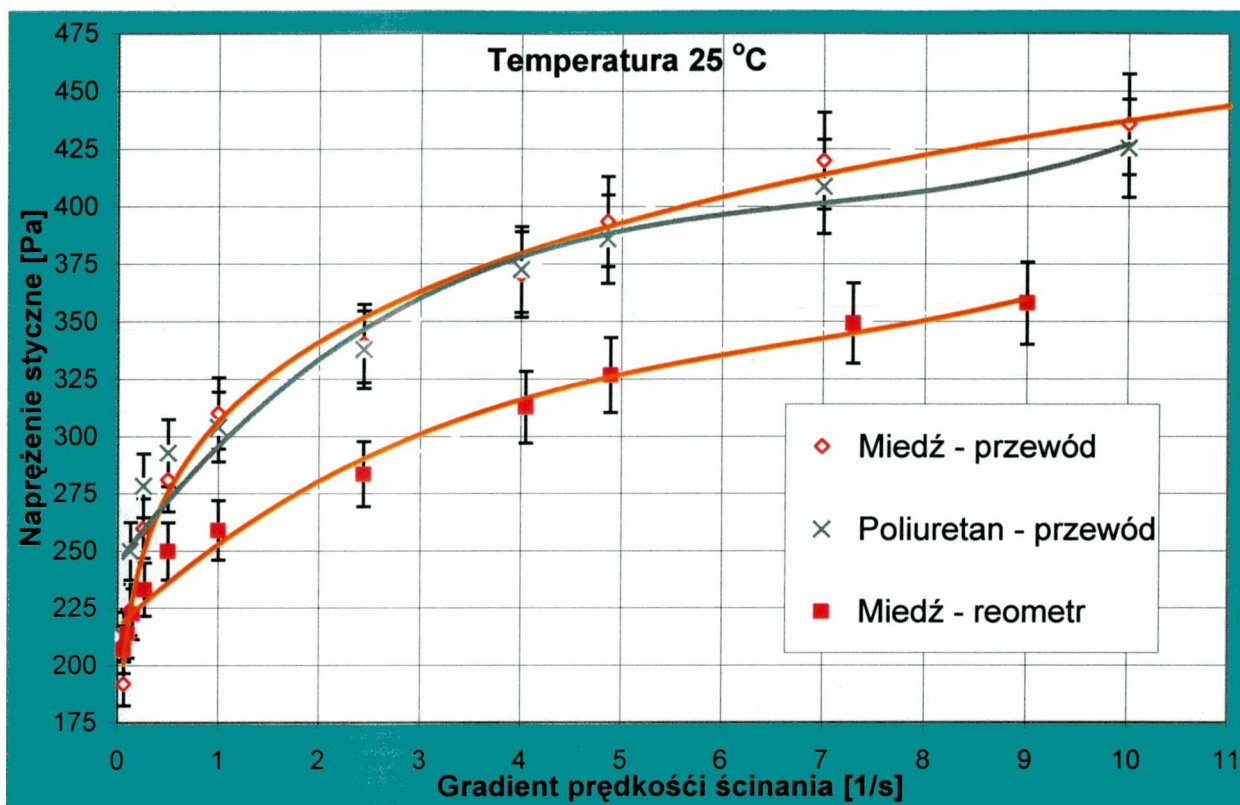
Na rysunku 11.8 przedstawiono porównanie wartości naprężeń stycznych wyznaczonych podczas przepływu smaru Bentor 2 w przewodzie miedzianym i w reometrze w pobliżu powierzchni cylindra miedzianego, w zakresie niskich wartości gradientu prędkości ścinania. Widać z tego rysunku, że wartości naprężeń stycznych smaru płynącego w przewodzie miedzianym wzrastają intensywniej aniżeli wartości naprężeń zarejestrowane w reometrze w pobliżu ścianki cylindra miedzianego (podobnie jak dla smaru litowego Unilit LT4-EP1). W takim wypadku i w tym smarze wartości naprężeń stycznych zarejestrowane w przewodach dla gradientów prędkości ścinania poniżej $0,05 \text{ s}^{-1}$ powinny być niższe od naprężeń zarejestrowanych w reometrze.



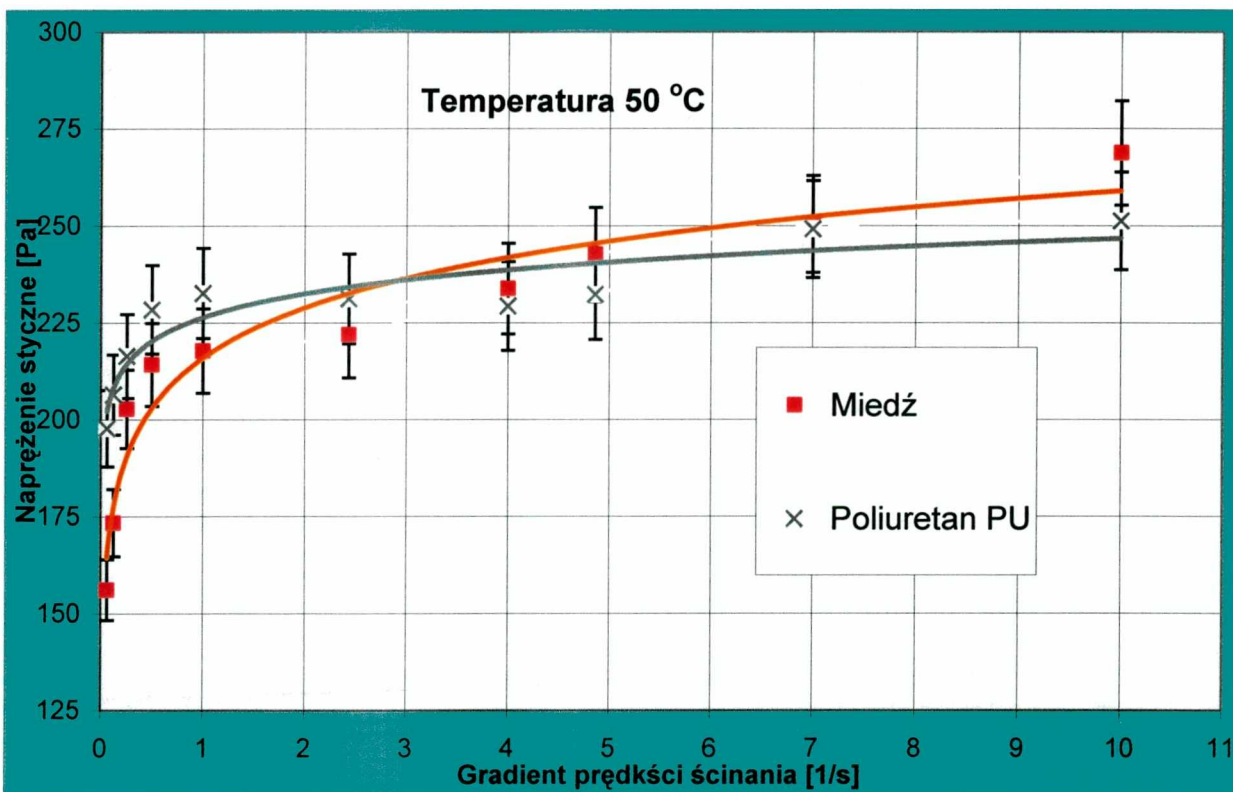
Rys. 11.8. Porównanie wartości naprężeń stycznych w smarze bentonitowym Bentor 2 podczas jego przepływu w przewodach i w reometrze Rheotest 2.1 w zakresie niskich wartości gradientu prędkości ścinania. Temperatura pomiaru = $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Naprężenie styczne w smarze Bentor 2 wzrasta wraz ze zwiększeniem wartości gradientu prędkości ścinania, tak samo jak w smarze Unilit. Podobnie jak w wypadku smaru litowego Unilit LT4-EP1 w smarze Bentor 2 widać różnicę w wartościach naprężeń stycznych rejestrowanych podczas przepływu w przewodzie miedzianym i w pobliżu ścianki obracającego się cylindra miedzianego w reometrze. Różnica ta nie jest tutaj tak duża jak w wypadku smaru litowego Unilit LT4-EP1, a zatem jej pojawienie się nie jest spowodowane obecnością warstwy przyściennej na powierzchni miedzianej ponieważ w smarze Bentor 2 warstwa ta nie powstaje. Wyjaśnienia takiego zachowania się tego smaru należy szukać w oparciu o jego strukturę i naturę obu rodzajów przepływu.

Jak podkreślano poprzednio zagęszczacz smaru Bentor 2 składa się z płytek bentonitu, które są ze sobą słabiej powiązane mechanicznie oraz dipolowo aniżeli włókna zagęszczacza litowego, a stąd najprawdopodobniej łatwiej jest rozdzielić strukturę smaru Bentor 2 i potrzeba do tego mniejszych naprężeń.



Rys. 11.9. Porównanie wartości naprężeń stycznych w smarze bentonitowym Bentor 2 podczas jego przepływu w przewodach i w reometrze Rheotest 2.1 w zależności od gradientu prędkości ścinania. Temperatura pomiaru = 25 °C.



Rys. 11.10. Porównanie wartości naprężeń stycznych w smarze bentonitowym Bentor 2 w zależności od gradientu prędkości ścinania podczas jego przepływu w przewodach: miedzianym i poliuretanowym o średnicy $\phi = 6$ mm. Temperatura pomiaru = 50 °C.

Należy także zauważyć, że ścinanie w reometrze odbywa się cały czas w tej samej masie smaru. Struktura smaru Bentor jest mniej odporna na działanie naprężeń stycznych aniżeli inne smary z zagęszczaczami polarnymi i dlatego pojawia się różnica w wartościach naprężeń stycznych w zależności od rodzaju przepływu.

Intensywne ścinanie w tej samej masie smaru, które ma miejsce w reometrze osłabia strukturę obu smarów, ale w wypadku smaru Unilit ŁT-4EP1 dochodzi także oddziaływanie warstwy przyściennej. W takim wypadku różnica w wartościach naprężeń stycznych zarejestrowanych w przewodzie miedzianym i w pobliżu cylindra miedzianego jest wyraźniejsza w smarze Unilit ŁT4-EP1 aniżeli w smarze Bentor 2.

11.3. Wnioski.

1. Naprężenia styczne podczas przepływu smaru Unilit ŁT4-EP1 w przewodach z tworzyw sztucznych są wyższe o ok. 30% aniżeli te naprężenia w przewodach metalowych. Widoczny jest w tym smarze wpływ warstwy przyściennej na opory przepływu.
2. Dla smaru Bentor 2 nie widać różnic pomiędzy oporami przepływu tego smaru w przewodach metalowych i w przewodach z tworzyw sztucznych. Różnice w oporach przepływu smarów są wyraźnie zależne od tego czy smar posiada zagęszczacz polarny i czy płynie w przewodzie wykonanym z metalu czy z tworzywa sztucznego. Smar Bentor 2 nie wykazuje tak znacznego spadku wartości naprężeń stycznych w miarę wzrostu temperatury, jak smar Unilit ŁT4-EP1.
3. Smar litowy Unilit ŁT4-EP1 wykazuje intensywniejszy wzrost wartości naprężeń w miarę spadku temperatury aniżeli smar Bentor 2.
4. W zakresie wyższych wartości gradientów prędkości ścinania widać różnicę pomiędzy wartościami naprężeń stycznych rejestrowanymi podczas przepływu smarów w przewodzie miedzianym, a wartościami tych naprężeń rejestrowanymi w reometrze rotacyjnym w pobliżu cylindra miedzianego. Wynika z tego, że wartość naprężenia stycznego zarejestrowana podczas przepływu smarów plastycznych zależna jest od rodzaju tego przepływu i rodzaju zastosowanego urządzenia pomiarowego.

12. Podsumowanie, wnioski i kierunki przyszłych badań.

12. 1. Podsumowanie.

Praca zawiera analizę literatury dotyczącej badań nad zjawiskami zachodzącymi w warstwach przyściennych i powierzchniowych smarów plastycznych. Z analizy tej wynika dotychczasowy stan wiedzy dotyczący zjawisk przyściennych zawierający:

- hipotezę o istnieniu warstwy przyściennej na styku smaru plastycznego z materiałem ścianki,
- niepełny model rozkładu wartości naprężeń stycznych w warstwie przyściennej,

W oparciu o analizę literatury sformułowano przedstawioną wcześniej tezę oraz opracowano program i metodykę badań nad wpływem rodzaju smaru plastycznego i rodzaju materiału ścianki na wybrane właściwości reologiczne warstwy przyściennej.

Przeprowadzono badania wstępne, podstawowe i weryfikacyjne. Badania wstępne oraz podstawowe wykonano na reometrze rotacyjnym Rheotest 2.1, a także na specjalnie przygotowanej przystawce na maszynie wytrzymałościowej MTS Minibionix 810. Badania weryfikacyjne przeprowadzono na zaprojektowanym i wykonanym urządzeniu zainstalowanym na maszynie wytrzymałościowej MTS 810. Badania weryfikacyjne przeprowadzono z zastosowaniem przewodów o parametrach konstrukcyjnych stosowanych w układach smarowniczych.

Analiza wyników wykonanych pomiarów pozwoliła poszerzyć istniejący stan wiedzy na temat zjawisk w warstwie przyściennej o następujące aspekty:

- bardziej szczegółowo wyjaśniono mechanizm powstawania warstwy przyściennej w smarach plastycznych,
- potwierdzono istnienie warstwy przyściennej na powierzchniach ścianek metalowych, a dla ścianki miedzianej oszacowano jej wysokość,
- wskazano materiały na przewodu do układów centralnego smarowania, w których smar będzie płynął z mniejszymi oporami,
- zaproponowano model rozkładu wartości lepkości strukturalnej w pobliżu powierzchni metalowych,

Przeprowadzone badania potwierdziły postawioną wcześniej tezę i wykazały istotny wpływ rodzaju smaru i materiału przewodu na rozkład lepkości strukturalnej i naprężeń stycznych w warstwie przyściennej tego smaru.

12.2. Wnioski.

Analiza wyników badań eksperymentalnych oraz teoretycznych przedstawionych w niniejszej pracy pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

1. Rodzaj materiału ścianki i rodzaj smaru plastycznego mają istotny wpływ na powstawanie w pobliżu tej ścianki warstwy o odmiennych właściwościach reologicznych w porównaniu z właściwościami pozostałej masy smaru.

2. W smarach mających w swoim składzie zagęszczacze polarne występują w pobliżu ścianek wykonanych z metalu niższe wartości naprężeń stycznych granicznych od wartości tych naprężeń zarejestrowanych w pobliżu ścianek wykonanych z tworzyw sztucznych.
3. Różnice w wartościach naprężeń stycznych granicznych w warstwie przyściennej smaru plastycznego są szczególnie widoczne w zakresie niskich wartości gradientu prędkości ścinania i w temperaturze niskiej. Dotyczy to w szczególności smarów litowych. W miarę wzrostu temperatury i gradientu prędkości ścinania różnice w wartościach naprężeń stycznych zanikają.
4. Wpływ na kształtowanie się warstwy przyściennej oprócz rodzaju zagęszczacza mają także pozostałe składniki smaru. Jeżeli w smarze wraz z zagęszczaczem polarnym znajduje się też wypełniacz polarny to oba te składniki współdziałają w tworzeniu warstwy przyściennej.
5. Badania wykazały, że metale są lepszymi materiałami do budowy elementów układów smarowniczych aniżeli tworzywa sztuczne jeżeli jako kryterium doboru przyjmie się minimalizację oporów przepływu smaru plastycznego w tych układach. Z praktycznego punktu widzenia należałoby rozpatrzyć możliwość produkcji przewodów wykonanych z tworzyw sztucznych, ale powlekanych warstwą metaliczną na powierzchniach ich średnic wewnętrznych.

12.3. Kierunki przyszłych badań.

Z analizy literatury oraz z przeprowadzonych badań wynika, że na powierzchniach metalowych w smarach, które posiadają polarne zagęszczacze np. mydła wapniowe lub litowe, tworzy się warstwa przyścienna. Warstwa przyścienna posiada inne właściwości reologiczne aniżeli pozostała masa smaru znajdująca się dalej od ścianki, a efektem jej pojawienia się jest spadek wartości naprężeń stycznych podczas przepływu smarów z zagęszczaczem dipolowym, w pobliżu ścianek metalowych. Efekt ten można wykorzystać w praktyce dobierając metale jako materiały na przewody do układów centralnego smarowania. Czynnikiem, który powoduje powstawanie warstwy przyściennej w smarach plastycznych jest oddziaływanie dipolowe pomiędzy cząstką zagęszczacza i innych dodatków w smarze a metalową powierzchnią ścianki przewodu. Z analizy literatury wynika, że to samo oddziaływanie może być odpowiedzialne za inne właściwości smarów plastycznych, a w związku z tym należy prowadzić badania w następujących dziedzinach:

1. Dla kontaktu elastohydrodynamicznego mechanizm powstawania filmu smarnego jest prawdopodobnie taki sam jak dla warstwy przyściennej. Należy zatem zbadać dokładniej wpływ zagęszczacza polarnego oraz dodatków na grubość powstającego filmu smarnego.
2. W wypadku tiksotropii głównym czynnikiem mającym wpływ na to zjawisko jest oddziaływanie cząstek zagęszczacza i dodatków pomiędzy sobą. Jak wynika z analizy literatury właściwości tiksotropowe wykazują smary mające polarne zagęszczacze np. litowe i wapniowe, które tworzą także warstwę przyścienną. Należy zatem zbadać wpływ rodzaju zagęszczacza i dodatków na intensywność zjawisk tiksotropowych.

3. Smary plastyczne mają także za zadanie zabezpieczyć smarowane powierzchnie przed zużyciem i korozją, a te ich właściwości zdeterminowane są przez rodzaj i ilość dodatków. Z analizy literatury wynika, że działanie dodatków następuje w wyniku wytwarzania przez nie warstw na powierzchniach smarowanych, a za proces ten odpowiedzialne jest oddziaływanie dipolowe. Wynika z tego, że dobrymi dodatkami do smarów mogą być związki o cząstkach silnie polarnych posiadających nieduże rozmiary, co spowoduje większą możliwość ich przemieszczania się w kierunku ścianki. Należy zatem zbadać wpływ rodzaju dodatku i wielkości jego cząsteczki na właściwości antykorozyjne i antyzużyciowe smarów plastycznych.
4. W niniejszej pracy oraz literaturze opisano nietypowe zachowanie się smarów litowych i glinowego kompleksowego Aliten EP-1 w pobliżu powierzchni ścianki wykonanej z PTFE. Należy zatem zbadać zachowanie się innych rodzajów smarów w pobliżu powierzchni ścianki wykonanej z PTFE.
5. W niniejszej pracy nie badano wpływu czasu na powstawanie warstwy przyściennej. Zdaniem autora w miarę upływu czasu dyfuzja związków chemicznych znajdujących się w smarze będzie powodowała zmiany w strukturze warstwy przyściennej. Należy zatem zbadać wpływ czasu na zmiany wartości lepkości strukturalnej i naprężeń stycznych dla smarów kontaktujących się z powierzchniami metalowymi.

Autor niniejszej pracy nie prowadził badań nad zagadnieniami tiksotropii czy tworzenia się filmu smarnego, a powyższe stwierdzenia wyciągnięto na podstawie analizy literatury i badań własnych nad zjawiskiem powstawania warstwy przyściennej. Stąd nie należy ich uznawać jak wyjaśnienie mechanizmu, który jest odpowiedzialny za wystąpienie wyżej wymienionych efektów. Dlatego należy przeprowadzić dalsze badania, w wyniku których będzie możliwe sformułowanie wniosków opisujących właściwości smarów plastycznych w sposób unifikacyjny. Wyniki badań wskazują, zatem na potrzebę dalszych prac nad tworzeniem się warstwy powierzchniowej smaru na ściance przewodu.

Literatura.

- [1]. Adams M. J., Edmondson B., Caughey D. G., Yahya R. An experimental and theoretical study of the squeeze – film deformation and flow of elastoplastic fluids. *Journal of Non – Newtonian Fluid Mech* 51 (1994), str. 61 – 78.
- [2]. Alström H, Isaksson O. Höglund E. Video recordings of an EHD point contact lubricated with grease. *Tribology International* 24, str. 179 – 184.
- [3]. Bakašvili D. L., Imperlišvili T. V., Karsanidze N. A., Švarcman V. Š., Šojchet V. Ch. Prognorizovanie toščiny plenki plastičnych smazok v uprugodirodinamičieskich kontaktach. *Trenije i iznos* 2 (1997), str. 236 – 243.
- [4]. Baker R.F., Vaast P.F. Sulfonates as Corrosion Inhibitors in Greases. *NLGI Spokesman* February 1991, Vol 54, No 11, str. 23 – 27.
- [5]. Barcea M., Barcea I., Nelias D., Olaru D. The tribological Behaviour of Meneral Oils Additived with Polietylene. *Lubrication Science. The phisics and chemistry of lubricants and additives in tribilological systems. Volume 11, No 3 May 1999*, str 247 – 270. Leaf Coppin 19911.
- [6]. Bartz J. W. und. And. Schmierfette – Reningen – Malsheim: Expert – Verlag., 2000 (Kontakt & Studium; Bd. 500).„Bentonitfette“, str. 72 – 79.
- [7]. Bartz J. W. Syntetische Schmierfette – Eine Übersicht, *Tribologie – Fachtagung 1998 mit internationaler Beteiligung*, Göttingen 1998.
- [8]. Biernacki K. Badanie nad wpływem temperatury na kształtowanie się warstwy przyściennej w smarach plastycznych. *Tribologia* Nr 2/99, str. 201 – 212.
- [9]. Biernacki K. Wpływ chropowatości powierzchni i temperatury na przepływ smaru plastycznego w warstwie przyściennej. *Tribologia* Nr 3/2000, str. 187 – 198.
- [10]. Biernacki K, Czarny R. Wpływ ujemnej temperatury na kształtowanie się warstwy przyściennej smaru plastycznego. *Tribologia* Nr 3/2000, str. 289 – 298.
- [11]. Biernacki K, Czarny R. Wpływ rodzaju materiału ścianki i temperatury na właściwości reologiczne warstwy przyściennej w smarach litowych i wapniowym. *Hydraulika i Pneumatyka* 4/2002, str. 24 – 25.
- [12]. Blencoe K. A., Roper G. W., Wiliams J. A. *Journal of Enngineering Tribology. Vol 212 Part J2. Institution of Mechanical Engineers* 1998, str. 391 – 400.
- [13]. Bramhall A. D., Hutton J. F. Wall Effect in the Flow of Lubricating Greases in Plunger Viscometers. *British Journal of Applied Physics* 11 (1960), str. 363 – 369.
- [14]. Cann P.M., Spikes H.A. Film Thickness Measurements of Lubricating Grease Under Normally Starved Conditions. *NLGI Spokesman* May 1992, Vol 56, No 2, str. 21 – 26.

- [15]. Cann P. M, Ioannides E., Jacobson B., Lubrecht A. A. The lambda ratio – a critical re-examination. *Wear* 175. 1994, str. 177 - 188.
- [16]. Cann P.M. Starvation and Reflow in Greases-Lubricated Elastohydrodynamics Contact. *Tribology Transactions* 1996, Volume 39, No 3, str. 698 – 704.
- [17]. Cann P. M. Grease film thickness and friction in EHL contacts. *Tribology* 2001. Plenary and Session Key Papers from the 2nd World Tribology Congress. Vienna, Austria, 3 – 7 September 2001, str. 159 – 163.
- [18]. Carradini M. G., Stern V., Suwonsichon T, Peleg M. Squeezing Flow of semi liquid between parallel Teflon coated plates. *Rheologica Acta* 39:. Springer-Verlag 2000, (str. 452- 460).
- [19]. Casson N. A Flow Equation for Pigment – Oil Suspensions of the Printing Ink Type. *Rheology of Disperse Systems* C. C. Mill, ed., Pergamon Press, London 1959, str. 84 – 103.
- [20]. Chenqiao L., Peigang L., Ronghua J., Tingbin Z. A Study of the Effect of Glycerol on Extreme Preassure Properties of Lithum Base Grease. *NLGI Spokesman* December 1991, Vol.55, No 9, str. 24 – 30.
- [21]. Choa S., Ludema K. C., Pottier G. E, Benjamin DeKoven, Ted A. Morgan, Kishore. K. Kar. A Model for the Boundary Film Formation And Tribological Behavior of a Phosphazene Lubricant on Steel. *Tribology transactions* 1995, Volume 38, No 1, str. 757 – 768.
- [22]. Cooper D., Moore A. J. Application of the ultra-thin elastohydrodynamic oil film thickness technique to the study of automotive engine oils. *Wear* 175. 1994, str. 93 – 105.
- [23]. Covey G. H., Stanmore B.R. Use of The parallel – plate plastometer for the characterisation of viscous fluids with a yield stress. *Journal of Non – Newtonian Fluid Mech* 8 (1981), str. 249 – 260.
- [24]. Czarny R. Badania nad reologią smarów plastycznych. Rozdział 5. Temat nr 04.02.11. Podstawy doboru materiałów i smarowania dla wysoko obciążonych ślizgowych węzłów tarcia. Praca pod redakcją Zbigniew Lawrowskiego. *Prace Naukowe Centralnego Programu Badań Podstawowych* 02.05. Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej – Warszawa 1990.
- [25]. Czarny R. Badanie zjawisk związanych z przepływem smarów plastycznych w układach smarowniczych. *Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej. Seria: Monografie* 20. Wrocław 1992.
- [26]. Czarny R. Wpływ rodzaju materiału ścianki na kształtowanie się warstwy przyściennej smaru. *XXI Jesienna Szkoła Tribologiczna. smarowanie węzłów tarcia maszyn i urządzeń. Współczesne tendencje rozwoju teorii badań. Materiały konferencyjne* pod

redakcją Jana Burcana. Łódź – Arturówek, 9 – 12 Września 1996 r, str. 265 – 272.

- [27]. Czarny R. wpływ struktury smaru plastycznego na jego własności reologiczne. Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej 54. Seria: Studia i Materiały 24. Zagadnienia tarcia i smarowania oraz komputeryzacji projektowania zespołów maszynowych. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1989, str. 87 – 104.
- [28]. Czarny R. Wpływ wypełniaczy w smarach plastycznych na właściwości reologiczne tych smarów. TRIBOLOGIA Nr 6/99, str. 775 – 782.
- [29]. Czarny R., Krawiec S., Lawrowski Z. Niektóre zagadnienia smarowania smarami plastycznymi. Zagadnienia eksploatacji maszyn. Zeszyt 3-4 (str. 71-72) 1987.
- [30]. Czarny R. Badania oporu przepływu smaru plastycznego w łożyskach o ruchu wahadłowym. Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej 54. Seria: Studia i Materiały 24. Zagadnienia tarcia i smarowania oraz komputeryzacji projektowania zespołów maszynowych. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1981.
- [31]. Czarny R. Wyznaczanie granicy płynięcia smarów plastycznych. TRIBOLOGIA. Nr 4/98, str. 444 – 451.
- [32]. Czarny R., Moes H. Some aspects of lubricating grease flow. Materiały Konferencyjne 3 rd International Tribology Congress “Eurotrib 81”. Warszawa WKŁ 81. t. 3, str. 68 – 85.
- [33]. Seria wydawnicza NAWIGATOR. Systemy centralnego smarowania maszyn i urządzeń. Praca zbiorowa pod red. Ryszarda Czarnego. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2000.
- [34]. Delfort B., Cheve A, Daoudal B., Lacomte T. Phosphosulfuration of Colloidal Calcium Carbonate- Evaluation of Antiwear and Extreme-Preasure Properties. Tribology Transactions 1998, Volume 41, No 1, str. 140 – 144.
- [35]. Einstein A. Ann. Phys. 1906, 19, 289.
- [36]. Fuqian Y. Exact solution for compressive flow of viscoplastic fluids under perfect slip wall boundary conditions. Rheologica Acta 37: (str. 68-72). Springer-Verlag 1998.
- [37]. George H. F., Todd P. R., Zinger I. Low Temperature Rheology of Greases: Functionalized Polymer Systems. NLGI Spokesman December 1998, Vol 62, No 9, str. 18 - 33.
- [38]. Gschwender L., Snyder C. S., Oleksiuk M., Koehler M. Computational Chemistry of Soluble Additives for Perfluoropolyalkyleter Liquid Lubricants. . Tribology transactions 1996, Volume 39, No 2, str. 368 – 373.
- [39]. Guangteng G, Spikes H. Fractionation of liquid lubricants at solid surfaces. Wear 200. 1996, str. 336 – 345.

- [40]. Han D. H., Masuko M. Elucidation of the Antiwear Performance of Several Organic Phosphates Used With Different Polyol Ester Base Oils from the Aspect of Interaction between Additive and Base Oil. *Tribology transactions* 1998, Volume 41, No 4, str. 600 – 604.
- [41]. Hershel W. H., Bulkley R. Measurment of Consistency as Applied to Rubber – Benzene Solutions. *Procedings ASTM* 26(1926), str. 621 – 633.
- [42]. Hoffner B., Gerhards C., Peleg M. Imperfect lubricated squeezing flow viscometry for foods. *Rheologica Acta* 36: Springer-Verlag 1997. (str. 686-693).
- [43]. Hunter E.H., Baker R.F. The Effects of Rust Inhibitors on Grease Properties. *NLGI Spokesman* March 2000, Vol.63, No 12, str. 14 – 20.
- [44]. Hurley S., Cann P.M.. Grease Composition and Film Thickness in Rolling Contacts. *NLGI Spokesman* July 1999, Vol 63, No 4, str. 12 – 22.
- [45]. Iwamotsu H., Okamura S., Mijamoto Y., Mitsuoka M., Hesagawa M. The Influence of Diurea Grease Composition on Film Thickness in Rolling EHD Contacts. *NLGI Spokesman* December 1999, Vol 63, No 9, str. 30 – 35.
- [46]. Janbin Luo, Shizhu Wen, Ping Huang. Thin film lubrication. Part I: Study on The transition between EHL and Thin film lubrication using a relative optical interference intens technique. *Wear* 194. 1996, str. 107 – 115.
- [47]. Kasrai M., Cutler J. N., Gore K., Canning G., Bancroft G. M., Tan K.H. The Chemistry of Antywear Films Generated by the Combination of ZDDP Examined by X-ray Adsorbion Spectroscopy. *Tribology transactions* 1998, Volume 41, No 1, str. 69 – 77.
- [48]. Kembłowski. Z. Reometria płynów nienewtonowskich. Wydawnictwo Nauko – Techniczne. Warszawa 1973.
- [49]. Kempe J. Eksperiments to the Ekstension Viscosity Fibre Stretch of Lubricating Greases. 2nd WORLD Tribology Congress. Vienna, Austria, 3 – 7 September 2001, str. 897 – 901.
- [50]. Kostek R. Smarowanie układów jezdnych samochodów ciężarowych i autobusów wytwarzanych przez Zakłady Samochodowe „JELCZ” S.A. Seria NAWIGATOR 11. Red. Czarny R. Smarowanie układów jezdnych maszyn roboczych i pojazdów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1998.
- [51]. Krawiec S. Wpływ synergizmu wybranych napełniaczy w smarze na zwiększenie trwałości ślizgowych węzłów maszyn. *Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej* 81. Seria: Monografie 27. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1998.
- [52]. Krol R. Quantative Analysis of Aluminum Complex Greases by FTIR Spectroscopy. *NLGI Spokesman* March 1995, Vol 58, No 12, str. 25 – 29.

- [53]. Kulczycki A. Zagadnienia skuteczności działania dodatków smarnościowych w obszarze tarcia mieszanego w ujęciu energetycznym. Inżynieria i Technologia Chemiczna. Politechnika Krakowska. Zeszyt Naukowy Nr 5, Kraków 1990.
- [54]. Lawrowski Z. Tribologia, tarcie, zużycie, smarowanie. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 1993.
- [55]. Lhoset J. P. A Rheology Approach for Testing Low Temperature Properties of Lubricating Greases: The PNV Concept. NLGI Spokesman August 1991, Vol.55, No 5, str. 13 – 20.
- [56]. Luedtke W. D., Landman U. Friction Control in Thin-Film Lubrication. Journal of Physical Chemistry B, Vol. 102, No 26, May 1998, str. 5055 – 5037.
- [57]. McMurry J. Chemia organiczna. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2000.
- [58]. Meeten G. H. Yield stress of structured fluids measured by squeeze flow. Rheologica Acta 39. Springer-Verlag 2000, str. 399-408.
- [59]. Moore A. J. The behaviour of lubricants in elastohydrodynamic contacts. Journal of Engineering Tribology. Vol 211 Part J3. Institution of Mechanical Engineers 1997, str. 91 – 104.
- [60]. Neumann A. W. Wetability and surfaces tension of particles, fundamental of Adhesion, I. H. Lee (Ed.), Plenum Press, New York, 1992, 510 – 556.
- [61]. Ono H., Okabe H., Masuoko M. Promotion of Anti-Wear of Sodium Sterate by Oksygen And Surface Active Agents. Tribology Transactions 1995, Volume 38, No 3, str. 693 – 6911.
- [62]. Plint M. A., Aliston-Greiner A. F. A New Grease Viscometer: A Study of the Influence of Shear on the Properties of Greases. NLGI Spokesman May 1992, Vol.56, No 2, str. 7 – 15.
- [63]. Płaza S. Kajdas Cz. Tribochemical reactions of zinc diisobutylditiophosphate in ester-mineral oil solution under boundary conditions. Wear 176. 1994, str. 1 – 8.
- [64]. Płaza S. Fizykochemia procesów tribologicznych. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego. Łódź 1997.
- [65]. Poon S. V., An Experimental Study of Grease in Elastohydrodynamic Lubrication, Journal of Lubrication Technology 1972, nr. 27 – 34.
- [66]. Poradnik fizykochemiczny. Praca zbiorowa. Działy: Ogólny, Fizykochemiczny, Nieorganiczny, Organiczny, Analityczny. Wydanie II zmienione. WNT Warszawa 1984.
- [67]. Ree F. H., Ree T., Eyring H. Relaxation Theory of Transport Problems in Condenset Systems. Industrial and Engineering Chemistry July 1958, Vol. 50, No. 7, str. 1036 – 1040.

- [68]. Rohr O. Sulfur: The Ashless Additive. Sulfur as a Key Element in EP Greases and in General Lubricants. NLGI Spokesman August 1994, Vol 58, No 5, str. 20 -27
- [69]. Root J. C. A Comparative Study of Polyurea and Lithium Complex Grease Thickeners. NLGI Spokesman December 1999, Vol 58, No 9, str. 22 – 25.
- [70]. Samman N. Chemistry of Aluminum Complex Grease Revisted. NLGI Spokesman November 1992, Vol 56, No 12, str. 7 – 18.
- [71]. Sherwood J. D., Durban D. Squeeze – flow of a Herschel – Bulkley fluid. Journal of Non – Newtonian Fluid Mech 77 (1998), str. 115 – 121.
- [72]. Sherwood J. D., Durban D. Squeeze flow of power-law viscoplastic solid. Journal of Non – Newtonian Fluid Mech 62 (1996), str. 35 – 54.
- [73]. Sisko A. W. The Flow of Lubrication Greases. Industrial and Engineering Chemistry 50(1958), str. 1789 – 1792.
- [74]. Smeeth M., Spikes H. A., Gunsel S. The Formation of Viscous Surface Films by Polimer Solutions: Boundary or Elastohydrodynamic Lubrication? Tribology Transactions 1996, Volume 39, No 3, str. 720 – 725.
- [75]. Sonntag H. Koloidy. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 1982.
- [76]. Stryczek. S. Napęd hydrostatyczny. Tom I. WNT. Warszawa 1995.
- [77]. Swartz C. J., Hardy B. Mathematical Model of Grease Flow in Pipes. NLGI Spokesman June 1991, Vol 55, No 3, str. 14 –17.
- [78]. Švarcman V. Š., Šojchet V. CH., Imperlišvili T. V., Čchaidze G. R. Tolščina plenki plastičnych smazok pri različnych režimach tjaželonagružennych uprugodinamičieskich kontaktov. Trenie i iznos 1 (1988), str. 305 – 310.
- [79]. Tayalt S. P., Sinhasan R., Singh D. V. Analisis of Hydrodynamic journal bearings having non-Newtonian lubricants. Tribology Iternational. February 1982, str. 17 – 21.
- [80]. Thomas D. G. Transport characteristics of suspension; VIII. A note on the viscosity of newtonian suspension of uniform spherical particles. Journal of Colloid Science 20 (1965), str. 267 – 277.
- [81]. Whitehead R., Röhrs I. Heavy Metal-Free Additives for Lubricating Grease. NLGI Sokesman November 1993, Vol 57, No 8, str. 19 – 24.
- [82]. Wiksrtöm V., Höglund E. Starting and Steady-State Friction Torque of Grease-Lubricated Rolling Element Bearings at Low Temperatures – Part II: Correlatin with Less-Complex Test Metods. Tribology Transactions 1996, Volume 39, No 3, str. 684- 690.

- [83]. Wiliamson B.P., Kendal D.R., Cann P.M. The Influence of Grease Composition on film thickness in EHD Contacts. NLGI Spokesmen November 1993, Vol 57, No 8, str. 13 – 18.
- [84]. Wiliamson B. P. An optical study of grease reology in an elestohydrodynamic point contact under fully flooded and starvation coditions. Journal of Enngineering Tribology. Vol 209 Part J2. Institution of Mechanical Engineers 1993, str. 63 – 74.
- [85]. Winogradow G. V., Froishteter G. B., Trilsky K. K., Smorodinsky E. L. The flow of plastic disperse systems in the presence of the wall effect. Rheologica Acta Vol.14, September 1975, No. 9, str. 765 – 775.
- [86]. Winogradow G. V., Froishteter G. B., Trilsky K. K. The generalized theory of flow of plastic disperse systems with account of the wall effect. Rheologica Acta August 1978, Vol.17, No. 2, str. 156 – 165.
- [87]. Wunsch F. Synthetic Fluid Based Lubricating Greases. NLGI Spokesman February 1991, Vol 54, No 11, str. 12 – 22.
- [88]. Yafeng Lian, Laigui Yu, Qunji Xue. The antiwaear and extreme pressure properties of some oil-water double soluble rare earth complexes. Part 2: their tribological behaviours in liquid paraffin. Wear 196. 1996, str. 193 – 196.
- [89]. Yamagichi E. S., Ryason P. R., Labrador E. Q., Hansen T. P. Comparisin of the Relative Wear Performance of Neutral and Basic ZnDTP Salts. Tribology Transactions 1996, Volume 39, No 1, str. 220 – 224.
- [90]. Żuchowska D. Polimery konstrukcyjne. WNT Warszawa. Wydanie II.

