

DOI: 10.18721/JEST.230414
УДК 665.765

В.В. Медведева

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ

В работе изучено влияние наполнителя на основе гидросиликатов магния на реологические свойства консистентного смазочного материала. Такие материалы, модифицированные дисперсными наполнителями, проявляют свойства неньютоновской жидкости, у которой вязкость зависит от скорости сдвигового течения. На основе альтернативного подхода к теории вязкоупругого взаимодействия, определяющего изменение вязкости по изменению структуры, установлены коэффициенты для формулы Т. Ри и Г. Эйринга, выражающие неоднородность консистентного смазочного материала. Такие коэффициенты напрямую связаны со структурой и физико-механическими свойствами. Связь между структурой исследуемого материала и его вязкостью позволяет объективно описать поведение дисперсной системы. На основе структурных свойств консистентных смазочных материалов установлено оптимальное содержание наполнителей класса тальцитов и серпентинитов, показана связь между количеством структурных составляющих и его реологией.

СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ; РЕОЛОГИЯ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ; НЕНЬЮТОНОВСКИЕ ЖИДКОСТИ; ВЯЗКОСТЬ; РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ.

Ссылки при цитировании:

В.В. Медведева. Реологические особенности смазочных материалов содержащих дисперсные наполнители на основе гидросиликатов магния // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 4. С. 141–148. DOI: 10.18721/JEST.230414.

V.V. Medvedeva

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university. St. Petersburg, Russia

THE RHEOLOGICAL FEATURES OF LUBRICATING MATERIALS CONTAINING DISPERSED FILLERS BASED ON HYDROSILICATES OF MAGNESIUM

The effect of dispersed fillers based on magnesium hydrosilicates on the rheological properties of grease is studied. On the basis of an alternative approach to the theory of viscoelastic interaction, taking into account the change in viscosity from the structure change, the coefficients for the Ree and Eyring formula are determined, which govern the nonuniformity of the lubricant. Such coefficients are directly related to the structure and physicomachanical properties. Based on the structural properties of greases, the optimum content of talcite and serpentine fillers was determined, and the relationship between the number of structural components and its rheology was shown.

LUBRICANTS; RHEOLOGY OF GREASE; NON-NEWTONIAN FLUIDS; VISCOSITY; RHEOLOGICAL MODELS.

Citation:

V.V. Medvedeva, The rheological features of lubricating materials containing dispersed fillers based on hydrosilicates of magnesium, *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology*, 23(04)(2017) 141–148, DOI: 10.18721/JEST230414.

Введение

Для модификации консистентных смазочных материалов могут быть использованы добавки в виде наполнителей или присадок. Наполнители относятся к группе коллоидно-суспензионных добавок. Их отличие от присадок заключается в значительно меньшей растворимости в смазочном материале, а применение обусловлено дисперсностью и поверхностными свойствами частиц. Наполнители вводят в смазочные материалы для улучшения смазочной способности, повышения защитных свойств, уменьшения коэффициента трения, увеличения термостойкости и др. [1–5]. Введение наполнителей позволяет изменять структуру и свойства смазочного материала за счет взаимодействия с загустителями, базовым маслом и другими компонентами смазочного материала.

Реологические свойства консистентных смазочных материалов напрямую зависят от их структуры. Без использования реологических методов нельзя оценить структурно-механические свойства этих материалов. Основная особенность консистентных смазок — это изменение предела прочности и вязкости в процессе работы в узле трения. При всём многообразии реологических моделей, разработанных за большой промежуток времени, недостаточно исследований, посвящённых проблеме реологического поведения консистентных смазочных материалов модифицированных дисперсными наполнителями [6].

Цель работы — оценить влияние дисперсных наполнителей на основе гидросиликатов магния на структурные составляющие консистентного смазочного материала, определяющие его реологические свойства.

Объект исследования. Изучался консистентный смазочный материал, модифицированный дисперсными наполнителями на основе гидросиликатов магния (серпентиниты и талькиты) с разным процентным содержанием по массе.

Одна из самых распространенных реологических моделей, отражающих поведение консистентных материалов под воздействием внешней

нагрузки, — это модель Ю. Бингама (рис. 1, б) [7, 8] в виде линейного уравнения, аппроксимирующего отдельный участок полной реологической кривой по П.А. Ребиндеру (рис. 1, а) [9]:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где μ — вязкость материала, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига.

Этот участок соответствует начальному этапу течения консистентного материала, в котором по достижении определенного предельного напряжения τ_0 (называемого в реологии консистентных материалов пределом текучести) начинается течение.

Наиболее известная модель, описывающая полную реологическую кривую (рис. 1, а), была предложена Т. Ри и Г. Эйрингом [10]:

$$\mu = \sum_{n=1}^n \frac{X_n \beta_n}{\alpha_n} \cdot \frac{\sinh^{-1} \beta_n \dot{\gamma}}{\beta_n \dot{\gamma}}, \quad (2)$$

где X , β , α — постоянные; X — определяется долей сечения, занимаемого на поверхности сдвига; β — пропорциональна времени релаксации; α — модуль сдвига.

Согласно модели Т. Ри и Г. Эйринга вязкость консистентного смазочного материала определяется как совокупность трех составляющих, из которых первая — вязкость базового масла, вторая — дисперсная вязкость, вызванная течением частиц загустителя, третья — вязкость пластического течения, изменяющаяся в зависимости от скорости сдвига и обусловленная разрывом и агломерацией частиц загустителя. Вклад каждой составляющей вязкости определяется долей сечения, занимаемого на поверхности сдвига (соответственно X_1 , X_2 , X_3). Модель Т. Ри и Г. Эйринга устанавливает связь сопротивления течению со взаимодействием двух типов частиц, участвующих в течении: первый — частицы, находящиеся в связанном состоянии; второй — разделенные частицы загустителя в масле. Однако данная модель не учитывает действие дисперсных наполнителей на значение вязкости консистентного материала. Дисперсный наполнитель взаимодействует с частицами загустителя, оказывая существенное влияние на реологические характеристики смазочного материала.

В рамках работы экспериментально установлено воздействие дисперсного наполнителя на основе гидросиликатов магния (серпентинит и талькит) на структурный каркас смазочного материала и изменение вязкости при динамическом воздействии. На основании ранее проведенных исследований было установлено, что противоизносные свойства в консистентном смазочном материале проявляются наи-

более эффективно при введении наполнителей на основе гидросиликатов магния при размере дисперсных частиц 10–15 мкм и концентрации около 5% масс. [4, 5]. Сводные результаты противоизносных свойств консистентного смазочного материала Литол-24, модифицированного дисперсным наполнителем на основе гидросиликата магния разной дисперсности, представлены на рис. 2.

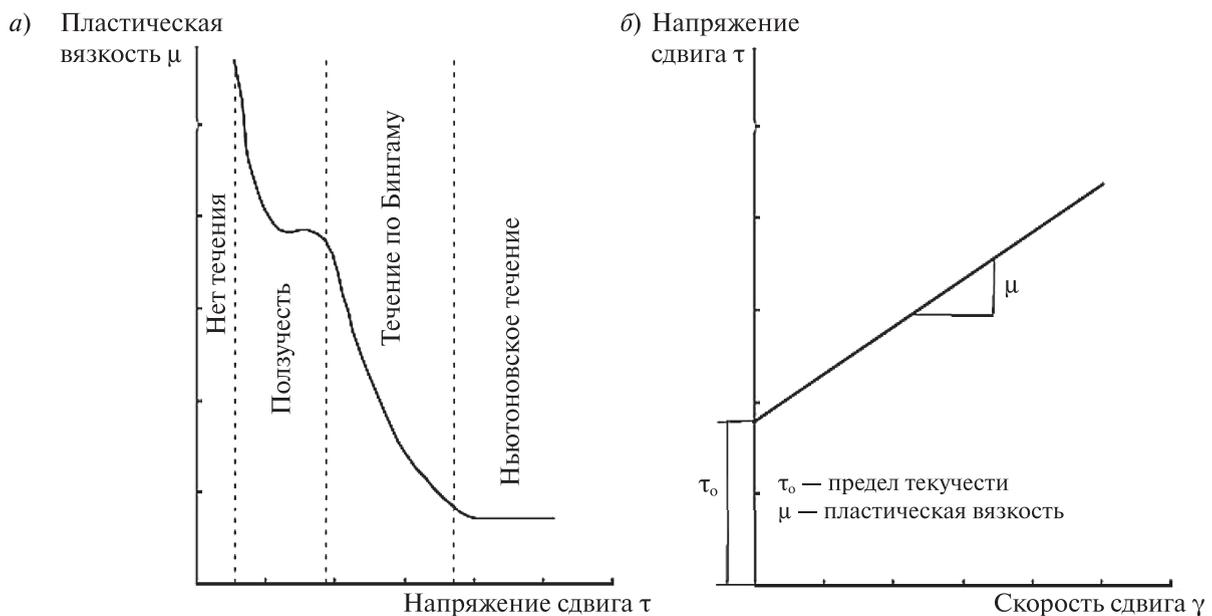


Рис. 1. Полная реологическая кривая по П.А. Ребиндеру (а) и теоретическая кривая по Ю. Бингаму (б)
 Fig. 1. A complete rheological curve according to P.A. Rebinder (a) and theoretical curve according to Yu. Bingham (b)

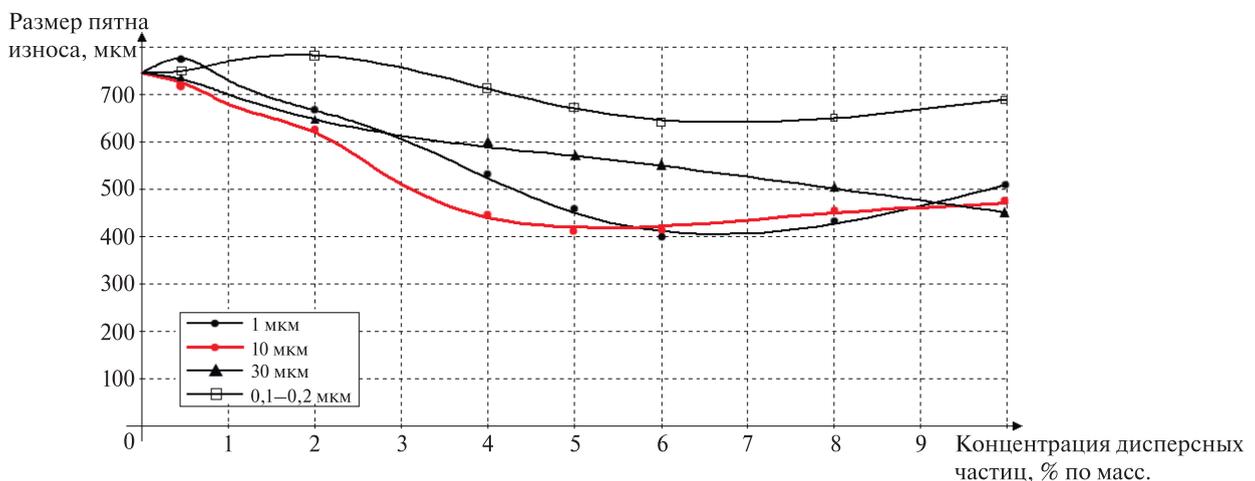


Рис. 2. Влияние размера частиц гидросиликатов магния на противоизносные свойства Литола-24
 Fig. 2. Effect of the size of magnesium hydrosilicate particles on the anti-wear properties of Litol-24

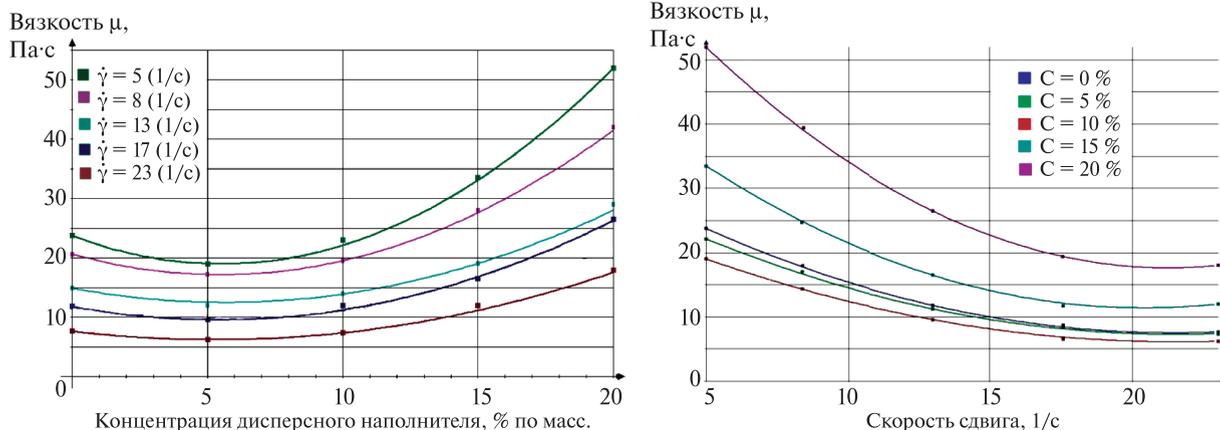


Рис. 3. Зависимость вязкости Литола-24 от концентрации дисперсного наполнителя (талькит) (а) и скорости сдвига (б)
 Fig. 3. The viscosity dependence of Lithol-24 on the concentration of dispersed filler (talcite) (a) and shear rates (b)

Для оценки свойств консистентных смазок создается механическое воздействие с помощью тиксометра или воркера, а далее замеряется динамика изменения вязкости во времени на ротационном вязкозиметре.

Полученные результаты

На вязкозиметре Brookfield DV2T производилась серия измерений вязкости консистентных смазочных материалов на базе Литол-24, модифицированного наполнителями с разным

процентным содержанием по массе. На основании полученных данных построены зависимости вязкости Литола-24 от концентрации дисперсного наполнителя (рис. 3, а) и от скорости сдвигового воздействия (рис. 3, б).

Зависимость вязкости от скорости сдвига хорошо согласуется с функцией Т. Ри и Г. Эйринга, а зависимость вязкости от концентрации определяет положение по высоте теоретической кривой Т. Ри и Г. Эйринга и может быть представлена в виде трехмерной поверхности (рис. 4), описываемой функцией $S(\gamma, x)$:

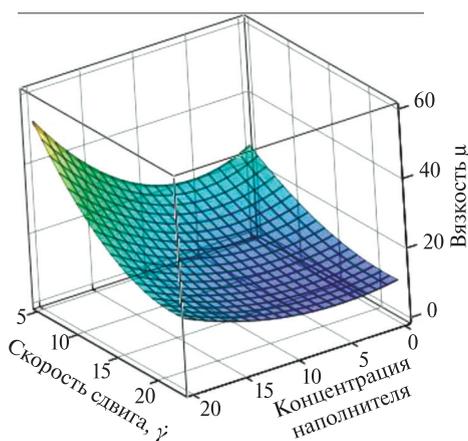


Рис. 4. Зависимость функции Эйринга от концентрации дисперсного наполнителя в Литол-24
 Fig. 4. Dependence Eyring function of the concentration of the particulate filler in Litol-24

$$S(\gamma, x) = X_0 \cdot \mu_0 + 4,3 \frac{\beta_1}{1} - \frac{\beta_2 \sin h(\beta_2 \cdot \gamma)^{-1}}{1 \beta_2 \cdot \gamma} + \theta(x, \gamma), \quad (3)$$

где $X_0 \mu_0$ — произведение доли сечения, занимаемого на поверхности сдвига, на вязкость базового масла; $\theta(x, \gamma)$ — функция, учитывающая вклад дисперсной составляющей, определяемая экспериментально для установленного диапазона скоростей сдвига и концентрации наполнителя.

Зависимость вязкости от концентрации имеет характерный перегиб, соответствующий концентрации 5% по массе, что хорошо согласуется с литературными источниками, описывающими положительное влияние данной концентрации на триботехнические характеристики в консистентных смазочных материалах [11–13]. Можно предположить, что данная концентра-



ция является оптимальным соотношением для взаимодействия частиц загустителя с частицами наполнителя, которые приводят к перераспределению долей сечения на поверхности сдвига.

С помощью оптического микроскопа получены фотографии структурных каркасов после механического воздействия (рис. 5). Выполнен анализ этих изображений с использованием программного анализатора Thixomet и опре-

делено распределение структурных составляющих каркаса консистентной смазки, что позволило рассчитать коэффициенты X_n для функции вязкости по Т. Ри и Г. Эйрингу. Результаты этих расчётов представлены на рис. 6 в виде гистограмм. Видно, что с увеличением концентрации дисперсного наполнителя вклад в вязкость жидкого масла X_1 монотонно убывает (рис. 6, а). Можно предположить, что это связано

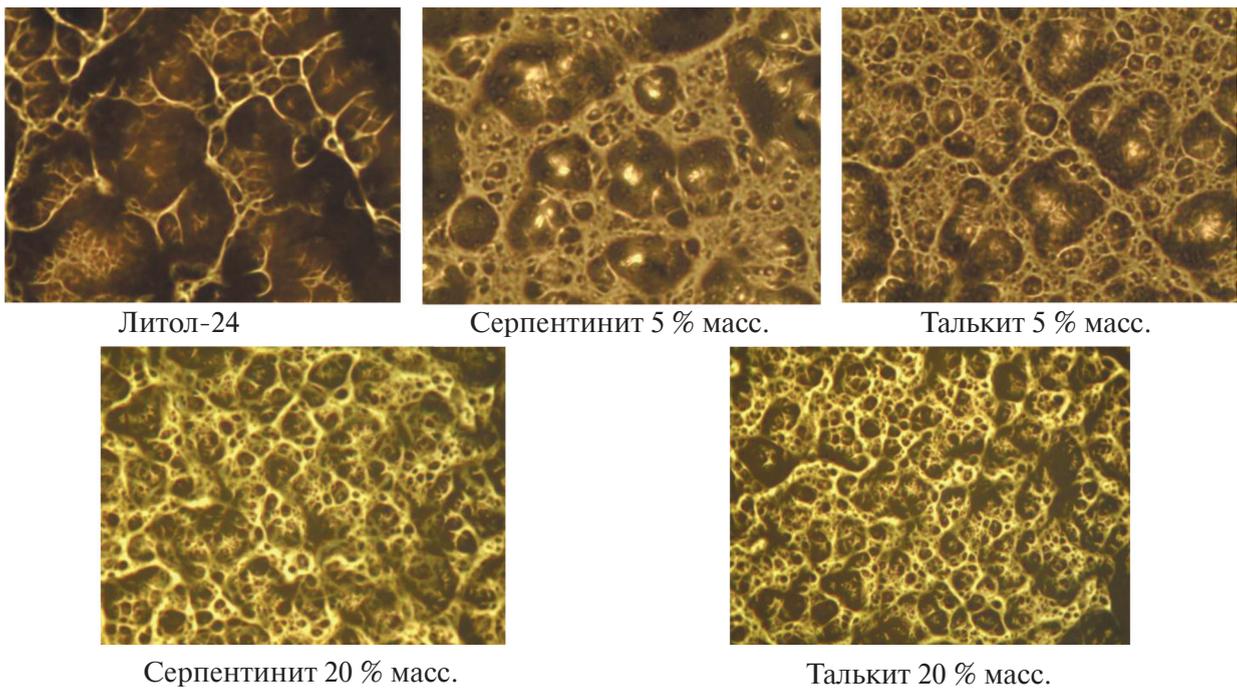


Рис. 5. Изменение структуры консистентного смазочного материала в зависимости от концентрации дисперсного наполнителя после механического воздействия ($\times 100$)
 Fig. 5. Restructuring grease lubricant depending on the concentration of the particulate filler after mechanical impact ($\times 100$)

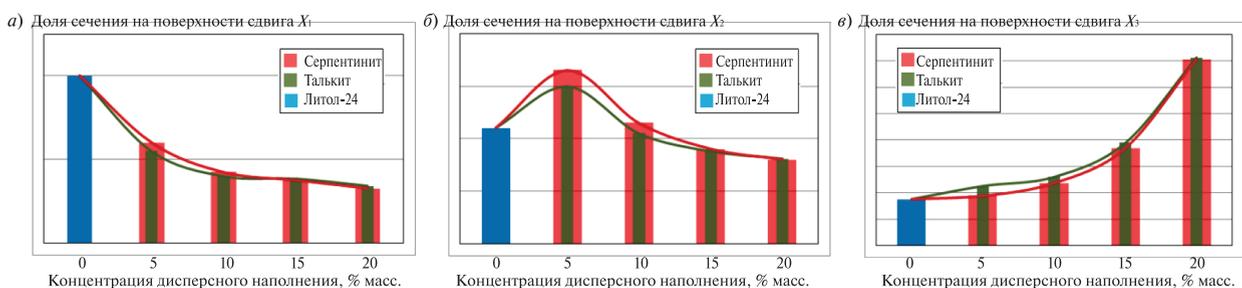


Рис. 6. Изменение долей сечения на поверхности сдвига в зависимости от концентрации наполнителя (талькиит и серпентинит): а — течение жидкого масла X_1 ; б — течение обособленных частиц X_2 ; в — течение агломерированных частиц X_3
 Fig. 6. Change in the proportion of the section at the shear surface as a function of the filler concentration (talcite and serpentinite): а — the flow of liquid oil X_1 ; б — flow of isolated particles X_2 ; в — flow of agglomerated particles X_3

с перераспределением масла в замкнутых объемах загустителя, обусловленное увеличением роли в формировании новых структурных каркасов дисперсного наполнителя, а не только основного загустителя Литола-24–12-оксистерариновой кислоты*. Наличие в объеме масла несвязанных частиц наполнителя приводит к увеличению ньютоновской дисперсной вязкости X_2 (рис. 6, б) вплоть до концентрации 5% масс. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя приводит к убыванию вклада X_2 ; это связано с уменьшением свободного масла и размеров структурного каркаса. Размеры структурных каркасов напрямую зависят от концентрации наполнителя. Вероятно, это обусловлено тем, что каркасы загустителя перестраиваются относительно частиц дисперсного наполнителя. Увеличение концентрации создает условия для формирования агломератов и, как следствие, повышения коэффициента X_3 (рис. 6, в). Следует отметить, что при повышенных концентрациях дисперсного наполнителя наблюдается тенденция к уменьшению размеров структурного каркаса вне зависимости от типа наполнителя.

Максимальное изменение структуры консистентного смазочного материала имеет место при 5% масс. наполнителя и характеризуется разницей в размерах структурных каркасов, а также количеством свободных частиц наполнителя в выделившемся масле. В консистентном смазочном материале с наполнителем на основе талькита количество свободных частиц в масле больше в сравнении с серпентинитом, что, вероятно, обусловлено особенностями кристаллического строения талькита и его способностью расслаиваться под действием жидкости (масло)**.

Обсуждение результатов

С увеличением концентрации дисперсного наполнителя на основе гидросиликата магния

количество структурных каркасов в смазочном материале увеличивается, а размер их уменьшается. Это проявляется как аномалия в виде падения динамической вязкости при концентрации наполнителя около 5% масс. и обусловлено сочетанием всех вкладов (X_n) в доли сечения, занимаемого на поверхности сдвига. Данная концентрация наполнителя является оптимальной по противоизносным свойствам консистентного смазочного материала. Она связана с наличием выделившегося масла и одновременным увеличением количества каркасов за счет перераспределения их размеров в отдельном объеме.

В исходном консистентном смазочном материале (Литол-24) при механическом воздействии разрушаются пограничные стенки каркасов, вследствие чего происходит выделение масла и объединение пограничных объемов структурных каркасов. В свою очередь, в консистентном смазочном материале, модифицированном наполнителем на основе гидросиликата магния, при механическом воздействии происходит не только разрушение структурных каркасов, но и их перераспределение, приводящее к уменьшению объема масла, поглощенного структурным каркасом.

Реологическая модель Т. Ри и Г. Эйринга может быть использована для оценки реологических характеристик консистентного смазочного материала, содержащего дисперсный наполнитель. Для этого должны быть на основе экспериментальных данных подобраны коэффициенты. Эта возможность обусловлена тем, что коэффициенты X_n имеют физический смысл и по их изменению можно судить о влиянии наполнителя на структурные составляющие консистентной смазки.

Следует отметить, что с увеличением концентрации дисперсного наполнителя класса гидросиликатов магния реологические и триботехнические характеристики консистентного смазочного материала становятся практически идентичными, т.е. динамическая вязкость, строение структурного каркаса и противоизносные свойства различаются в пределах погрешности. Это обусловлено смещением приоритета в механизме формирования структурных каркасов наполнителя, а не только загустителя.

* ГОСТ 21150–87. Смазка Литол-24- технические условия на применение, производство, хранение и транспортировку смазки Литол-24. М.: Изд-во стандартов, 1988. 6 с.

** Чыонг Суан Нам. Изучение физико-химических закономерностей адсорбции в суспензиях талька Олотского месторождения: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012. 24 с.

Выводы

Данными по изменениям реологических свойств подтверждена оптимальность концентрации в размере 5 % масс. дисперсного наполнителя гидросиликата магния в консистентном смазочном материале.

Для аппроксимации результатов экспериментов по исследованию реологических свойств

консистентного смазочного материала, модифицированного дисперсными наполнителями, предложено использовать формулу Т. Ри и Г. Эйринга. Показана связь между количеством структурных составляющих консистентного смазочного материала и его реологией, что представляет практический интерес в плане эксплуатационных свойств консистентных смазочных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дунаев А.В., Александров В.А., Павлов О.Г., Пустовой И.Ф., Сокол С.А. Испытания добавок к смазочным материалам // Труды ГОСНИТИ. 2014. Т. 114. № 1 С. 39–45.
2. Цветков Ю.Н., Татулян А.А. Влияние добавок высокодисперсных порошков твердых смазочных материалов в смазку на характеристики подшипников качения. // Вестник государственного университета морского и речного флота им. адмирала С.О. Макарова. 2013 № 2 (21) С. 86–94.
3. Докшанин С.Г. Повышение свойств пластичных смазочных материалов применением ультрадисперсного наполнителя // Новые материалы и технологии машиностроения, 2012. № 15. С. 33–36. Брянск.
4. Медведева В.В., Бреки А.Д., Крылов Н.А., Александров С.Е., Гвоздев А.Е., Стариков Н.Е. Противоизносные свойства консистентного смазочного композиционного материала, содержащего смесь гидросиликатов магния // Известия ЮЗГУ. Серия: Техника и технологии. 2016. № 2(19). С. 30–40.
5. Медведева В.В., Скотникова М.А., Бреки А.Д., Крылов Н.А., Фадин Ю.А., Гвоздев А.Е. Оценка влияния размера частиц и концентрации порошков горных пород на противоизносные свойства жидких смазочных композиций // «Известия ТулГУ», Технические науки. 2015. № 11. Т. 1. С. 57–65.
6. Кирсанов Е.А., Матвиенко В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: Техносфера, 2016. 384 с.
7. Bingham E.C. Fluidity and plasticity. N.Y.: McGraw-Hill, 1922. 219 p.
8. Бару Р.Л., Урьев Н.Б., Соболев А.А. Реологические и электрические характеристики суспензии технического углерода разной степени окисления в полярной и неполярной диэлектрических дисперсных средах // Коллоидный журнал. 2004. № 4(66). С. 455.
9. Михайлов Н.В., Ребиндер П.А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем // Коллоидный журнал. 1955. Т. 18. № 2. С. 107–119.
10. Ree T., Eyring H. Theory of non-newtonian flow. 2. Solution system of high polymers // Appl.Phys. 1955. Vol. 26. P. 793–809.
11. Циганок С.В. Влияние природных силикатов — серпентинов на трибологические свойства пластичных смазок // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 154–161.
12. Лесун А.Н., Эйсымонд Е.И., Овчинников Е.В. Механоактивированные пластичные смазки // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития: материалы III международной научно-технической конференции. Гродно: ГрГУ. 2013. С. 159–161.
13. Погодаев Л.И., Телух Д.М., Кузьмин В.Н., Касьянова Н.Р. К вопросу использования природных слоистых геомодификаторов в трибосопряжениях // Трение, износ, смазка. 2014. Т. 16. № 59. С. 1–12.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МЕДВЕДЕВА Виктория Валерьевна — заведующая лабораторией Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
E-mail: vikamv@mail.ru

REFERENCES

- [1] Dunayev A.V., Aleksandrov V.A., Pavlov O.G., Pustovoy I.F., Sokol S.A. Ispytaniya dobavok k smazochnym materialam. *Trudy GOSNITI*. 2014. T. 114. № 1. S. 39–45. (rus.)
- [2] Tsvetkov Yu.N. Tatulyan A.A. Vliyaniye dobavok vysokodispersnykh poroshkov tverdykh smazochnykh materialov v smazku na kharakteristiki podshpnikov kacheniya. *Vestnik gosudarstvennogo universiteta morskogo i rechnogo flota im. Admirala S.O. Makarova*. 2013. № 2(21). S. 86–94. (rus.)
- [3] Dokshinin S.G. Povysheniye svoystv plastichnykh smazochnykh materialov primeneniye

ultradispersnogo napolnitelya. *Novyye materialy i tekhnologii mashinostroyeniya*. 2012. № 15. S. 33–36. Bryansk. (rus.)

[4] **Medvedeva V.V., Breki A.D., Krylov N.A., Aleksandrov S. Ye., Gvozdev A. Ye., Starikov N. Ye.** Protivoiznosnyye svoystva konsistentnogo smazochnogo kompozitsionnogo materiala, soderzhashchego smes gidrosilikatov magniya. *Izvestiya YuZGU. Seriya: Tekhnika i tekhnologii*. 2016. № 2(19). S. 30–40. (rus.)

[5] **Medvedeva V.V., Skotnikova M.A., Breki A.D., Krylov N.A., Fadin Yu.A., Gvozdev A. Ye.** Otsenka vliyaniya razmera chastits i kontsentratsii poroshkov gornyykh porod na protivoiznosnyye svoystva zhidkikh smazochnykh kompozitsiy. *Izvestiya TulGU, Tekhnicheskiye nauki*. 2015. № 11. T. 1. S. 57–65. (rus.)

[6] **Kirsanov Ye.A., Matviyenko V.N.** Nenyutonovskoye povedeniye strukturirovannykh sistem. M.: Tekhnosfera, 2016. 384 s. (rus.)

[7] **Bingham E.C.** Fluidity and plasticity. N.Y.: McGraw-Hill. 1922. 219 p.

[8] **Baru R.L., Uryev N.B., Sobolev A.A.** Rheologicheskiye i elektricheskiye charakteristiki suspenziy tekhnicheskogo ugleroda raznoy stepeni okisleniya v pol-

yarnoy I nepolyarnoy dielektricheskikh dispersionnykh sredakh. *Kolloidnyy zhurnal*. 2004 № 4 (66) S. 455. (rus.)

[9] **Mikhaylov N.V., Rebinder P.A.** O strukturno-mekhanicheskikh svoystvakh dispersnykh i vysokomolekul'yarnykh system. *Kolloidnyy zhurnal*. 1955. T. 18. № 2. S. 107–119. (rus.)

[10] **Ree T., Eyring H.** Theory of non-newtonian flow. 2. Solution system of high polymers. *Appl. Phys.* 1955. № 26. P. 793.

[11] **Tsiganok S.V.** Vliyaniye prirodnykh silikatov — serpentinov na tribologicheskiye svoystva plastichnykh smazok. *Vestnik MITKhT*. 2010. T. 5. № 5. S. 154–161. (rus.)

[12] **Lesun A.N., Eysymond Ye.I., Ovchinnikov Ye.V.** Mekhanoaktivirovannyye plastichnyye smazki. *Promyshlennost regiona: problemy i perspektivy innovatsionnogo razvitiya: materialy III mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*. Grodno: GrGU. 2013. S. 159–161. (rus.)

[13] **Pogodayev L.I., Telukh D.M., Kuzmin V.N., Kasyanova N.R.** K voprosu ispolzovaniya prirodnykh sloistykh geomodifikatorov v tribosopryazheniyakh. *Treniye, iznos, smazka*. 2014. T. 16. № 59. S. 1–12. (rus.)

AUTHORS

MEDVEDEVA Viktoriia V. — *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*.
E-mail: vikamv@mail.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 21 июня 2017 г.