# WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA im. Jarosława DĄBROWSKIEGO WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ INSTYTUT POJAZDÓW I TRANSPORTU

# ZAKŁAD MATERIAŁÓW PĘDNYCH I SMARÓW



ppłk mgr inż. Jarosław JUDA

# EKSPERYMENTALNE BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROREOLOGICZNYCH OLEJÓW SMARUJĄCYCH ZAWIERAJĄCYCH CIECZ JONOWĄ

Rozprawa doktorska

Promotor: prof. dr hab. inż. Tadeusz KAŁDOŃSKI

Warszawa

2022

Pragnę serdecznie podziękować mojemu Promotorowi Szanownemu Panu płk. rez. prof. dr. hab. inż. Tadeuszowi Kałdońskiemu za wyrozumiałość, życzliwość, optymizm i duże wsparcie w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej. Wyrażam również podziękowania wszystkim osobom, które w trakcie realizacji tej pracy okazały mi życzliwość, wsparcie oraz bezinteresowną pomoc.

# SPIS TREŚCI:

| WYK/    | AZ NAJWAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI  | 5   |
|---------|---|-----|
| WPRC    | )WADZENIE   | . 7 |
| 1.      | PODSTAWY ELEKTROREOLOGII CIECZY   | . 9 |
| 1.1.    | Modele opisujące układy elektroreologiczne                                      | 14  |
| 1.2.    | Rodzaje i charakterystyki cieczy elektroreologicznych                           | 20  |
| 1.2.1.  | Heterogeniczne ciecze ER  | 20  |
| 1.2.2.  | Homogeniczne ciecze ER  | 30  |
| 1.3.    | Metody i warunki realizacji badań właściwości cieczy elektroreologicznych       | 38  |
| 2.      | CHARAKTERYSTYKA CIECZY JONOWYCH   | 42  |
| 2.1.    | Informacje ogólne o cieczach jonowych   | 42  |
| 2.2.    | Klasyfikacja cieczy jonowych  | 46  |
| 2.3. W  | łaściwości cieczy jonowych  | 47  |
| 3.      | PODSUMOWANIE I WNIOSKI PROGRAMOWE   | 54  |
| 4.      | TEZA I CELE ROZPRAWY  | 56  |
| 5.      | ZAKRES I METODYKI BADAŃ WŁASNYCH  | 56  |
| 5.1.    | Algorytm realizacji pracy doktorskiej i badań                                   | 56  |
| 5.2.    | Oleje bazowe i ciecze jonowe użyte w trakcie badań                              | 58  |
| 5.3.    | Metodyki i metody badań własnych  | 61  |
| 5.3.1.1 | Metodyka oceny mieszalności wybranych olejów i cieczy jonowych                  | 61  |
| 5.3.2.1 | Metodyki badania podstawowych właściwości fizyko-chemicznych wybranych olejów   | N   |
|         | i cieczy jonowych oraz ich mieszanin  | 63  |
| 5.3.2.1 | . Metodyka wyznaczania gestości olejów i cieczy jonowych oraz ich mieszanin     | 63  |
| 5.3.2.2 | . Metodyka wyznaczania lepkości i wskaźnika lepkości olejów bazowych, cieczy    |     |
|         | jonowych oraz ich mieszanin   | 65  |
| 5.3.2.3 | . Metodyka oceny zdolności polaryzacyjnej olejów i cieczy jonowych oraz ich     |     |
|         | mieszanin   | 69  |
| 5.3.3   | Badania właściwości elektroreologicznych wybranych olejów i cieczy jonowych     |     |
|         | oraz ich mieszanin  | 73  |
| 5.3.3.1 | . Budowa zaprojektowanego stanowiska ze zmodyfikowanym reometrem Brookfield     |     |
|         | DV – III Ultra  | 73  |
| 5.3.3.2 | . Teoretyczne podstawy badań stanowiskowych za pomocą zmodyfikowanego reomet    | ru  |
|         | Brookfield DV – III Ultra.  | 80  |
| 5.3.3.3 | . Badania stanowiskowe właściwości cieczy ER                                    | 86  |
| 5.3.3.4 | ·. Metodyka badań weryfikacyjnych reometrem Anton Paar                          | 88  |
| 5.3.4   | Metodyka badań w spektroskopii dielektrycznej wybranych olejów i cieczy jonowyc | h   |
|         | oraz ich mieszanin  | 91  |
| 5.3.5.1 | Metodyka badań mikroskopowych in situ efektu ER w wytworzonych mieszaninach.    | 95  |
| 6       | WYNIKI BADAŃ WŁAŚNYCH ORAZ ICH ANALIZA  | 97  |
| 6.1. W  | yniki badania mieszalności wybranych olejów i cieczy jonowych oraz ich analiza. |     |
|         | Wytworzenie mieszanin do badań właściwości elektroreologicznych.                | 97  |
| 6.2. W  | vniki badań podstawowych właściwości fizyko-chemicznych wybranych olejów.       |     |
|         | cieczy jonowych i wytworzonych mieszanian oraz ich analiza                      | 00  |
| 6.2.1.  | Wyniki wyznaczenia gestości wybranych olejów, cieczy jonowych i wytworzonych    |     |
|         | mieszanin oraz ich analiza  | 00  |
| 6.2.2.  | Wyniki wyznaczania lepkości i wskaźnika lepkości wybranych olejów, cieczy       |     |
|         | jonowych i wytworzonych mieszanin oraz ich analiza                              | 03  |
| 6.2.3.  | Wyniki oceny zdolności polaryzacyjnej wybranych olejów. cieczy jonowych         |     |
|         | i wytworzonych mieszanin oraz ich analiza1                                      | 07  |
|         | J J – – – – – – – – – – – – – – – – – –   | ~   |

| 6.3    | Wyniki badań właściwości elektroreologicznych wytworzonych mieszanin  | 100                     |
|--------|---|-------------------------|
| 6.3.1. | oraz ich analiza<br>Wyniki badań rozruchowych na zaprojektowanym stanowisku z reometrem Brookf<br>oraz ich analiza        | . 109<br>ielda<br>. 109 |
| 6.3.2  | Wyniki badań właściwości elektroreologicznych wytworzonych mieszanin oraz<br>analiza                                      | z ich<br>. 115          |
| 6.3.3  | Wyniki weryfikacyjnych badań właściwości elektroreologicznych reometrem A<br>Paar wytworzonej mieszaniny oraz ich analiza | . 125                   |
| 6.4.   | Wyniki badań spektroskopii dielektrycznej wybranych olejów, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin oraz ich analiza     | . 128                   |
| 6.5.   | Mikroskopowe badania mechanizmu ER w wytworzonych mieszaninach oraz ich analiza   | . 143                   |
| 7.     | PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH   | . 152                   |
| 8.     | WNIOSKI KOŃCOWE I PROGNOZY  | . 155                   |
| 9.     | SPIS LITERATURY   | . 158                   |
| 10.    | WYKAZ TABEL   | . 166                   |
| 11.    | WYKAZ RYSUNKÓW  | . 167                   |
| 12.    | ABSTRACT  | . 173                   |
| 13.    | ZAŁĄCZNIKI  | . 174                   |
| 14.    | DOROBEK NAUKOWY   | . 182                   |

## WYKAZ NAJWAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

- [AlCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> anion chloroaluminiowy;
- **[BF**4]<sup>-</sup> anion tetrafluoroborowy;
- [**BMIM**]<sup>+</sup> kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy;

[Cl]<sup>-</sup>- anion chlorowy;

[EMIM]<sup>-</sup>- anion 1-etylo-3-metyloimidazoliowy;

[HMIM]<sup>+</sup> - kation 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy;

**B** - susceptancja [S];

- BIAS wartość (napięcia) w różnych punktach układu elektrycznego;
- C pojemność kondensatora [F];

CJ - ciecz jonowa;

- $\label{eq:constraint} \textbf{CJ001} \mbox{-} tetrafluoroboran 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy $C_{13}H_{25}BF_4N_2O$;}$
- CJ002 bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy) C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>;
- $\label{eq:cj003} CJ003 (bis(trifluorometylosulfonylo) imid 1-metylo- 3-butoksymetylo- imidazoliowy) \\ C_{11}H_{17}F_6N_3O_5S_2;$
- CJ004 (bis(trifluorometylosulfonylo) imid 3-butoksymetylo-1-butyloimidazoliowy) C14H23F6N3O5S2;
- CJ006 (3-metylo-1-propylopiridinowy bis(trifluorometylosulfoniowy) imid)  $C_{11}H_{14}F_6N_2O_4S_2;$
- CJ007- 1,2-dimetylo- 3-propyloimidazoliowy bis(trifoluorometylosulfonylo) imid C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>;
- CJ008 triheksylotetradecylofosfoniowy bis(trifluorometylo-sylfonyl) imid [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]<sub>4</sub>P[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>;
- DC direct current (prąd stały);
- $\mathbf{E}$  natężenie pola elektrycznego [V·m<sup>-1</sup>];
- ER elektroreologia;
- f częstotliwość elektrycznego pola pomiarowego [Hz];
- G moduł sprężystości postaciowej;
- **σ** konduktancja (konduktywność) (przewodność właściwa) [S·m<sup>-1</sup>];
- GP-1 olej silikonowy (mieszanina polimetylosiloksanów wg NO-91-A291,2009);
- I natężenie prądu elektrycznego [A];
- ITO- indium tin oxygen (tlenek cynowo-indowy);
- j jednostka urojona;

JJ 1...8 - oznaczenie zestawu pomiarowego;

K,k - stała kapilary;

l - długość [m];

LCP - liquid crystal polimer (polimerowe ciekłe kryształy);

MR - magnetoreologia;

- PAO-6 olej polialfaolefinowy;
- PCE11- przystawka pomiarowa (dla cieczy elektroreologicznych);
- **PDMS** poli(dimetylosiloksan);
- **PFPE** perfluoropolyether (olej perfluoropolieterowy);

**R** - rezystancja [ $\Omega$ ];

- RI, np refractive index (współczynnik załamania światła);
- RPM revolutions per minute, (obr./min– jednostka miary częstotliwości obrotu, oznaczająca liczbę pełnych obrotów w ciągu minuty wokół ustalonej osi);
- RTIL Room Temperature Ionic Liquid (ciecz jonowa w temperaturze pokojowej);

**S** - pole powierzchni [m<sup>2</sup>];

SAE - Society of Automotive Engineers (Stowarzyszenie Inżynierów Motoryzacji);

SMC - Spindle Multiple Constant (stały mnożnik wrzeciona);

SRC – Spindle Rate Constant (stała prędkości wrzeciona);

T - temperatura [°C];

TK – torque constant (stała sprężyny pomiarowej);

Torque - względny moment skręcający [%];

U - napięcie elektryczne [V];

VI (WL) - viscosity index (wskaźnik lepkościowy);

**X** - reaktancja  $[\Omega]$ ;

Y- admitancja [S];

 $\mathbf{Z}$  - impedancja [ $\Omega$ ];

ε - przenikalność elektryczna;

- η lepkość dynamiczna [Pa·s];
- $\dot{\gamma}$  szybkość ścinania [s<sup>-1</sup>];

 $\mu$ ,**v** - lepkość kinematyczna [mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>];

ρ - gęstość badanej cieczy [g·cm<sup>-3</sup>];

**τ** - naprężenia ścinające [Pa].

#### WPROWADZENIE

Ciecz elektroreologiczna (ER) na ogół składa się z ciekłego medium izolującego zawierającego półprzewodzące cząstki stałe lub półprzewodzący materiał ciekły (najczęściej ciekłokrystaliczny) [1]. Właściwości reologiczne cieczy ER (lepkość, granica plastyczności, moduł sprężystości poprzecznej itd.) mogą zmieniać się odwracalnie nawet o kilka rzędów wielkości pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego o natężeniu kilku kilowoltów na milimetr. Ponieważ jej mechaniczne właściwości mogą być łatwo kontrolowane w szerokim zakresie (niemalże od czystej cieczy do ciała stałego), ciecz ER może być wykorzystywana, jako elektryczna i mechaniczna powierzchnia międzyfazowa w wielu gałęziach przemysłu. Może być stosowana w przemyśle motoryzacyjnym, w układach sprzęgłowych, hamulcowych i tłumiących [1]. Może być także wykorzystana w złączach ramienia i dłoni robotów. Można ją również wykorzystywać w celach militarnych. Bogactwo potencjalnych zastosowań rozbudziło wielkie zainteresowanie, zarówno w świecie akademickim, jak i w przemyśle, odkąd w 1949 roku Winslow po raz pierwszy opisał efekt ER [2].

Zmiany struktury i właściwości reologicznych cieczy lub układu zdyspergowanego pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego nazywane są efektem elektroreologicznym (ER). Taką ciecz lub układ zdyspergowany nazywa się ogólnie cieczą elektroreologiczną (ER). Pod koniec XIX wieku odkryto, że lepkość strukturalna niektórych czystych cieczy izolujących wzrasta pod wpływem pola elektrycznego [3]. Zjawisko to nazywano wówczas efektem elektrowiskozowym, a nie efektem ER.

Wzrost lepkości pod wpływem pola elektrycznego był obserwowany również w zawiesinach o dużym stężeniu. Efekt ten został nazwany wtórnym efektem elektrowiskozowym, wynikającym z nakładania się na siebie podwójnej warstwy elektrycznej. W literaturze omawiany jest również efekt elektrowiskozowy trzeciego rzędu, który odnosi się do wzrostu lepkości obserwowanego w zawiesinie zawierającej cząstki materiału polimerowego. Szczegółowego omówienia efektu elektrowiskozowego dokonali Conway i Dobry-Duclaux [4]. Mówiąc ogólnie, wzrost lepkości spowodowany efektem elektrowiskozowym nie jest bardzo duży. Nie może on być porównywany z efektem ER, który zwiększa parametry reologiczne nawet do około 10 000 razy. Jednakże, w niektórych starszych opracowaniach, efekt elektrowiskozowy faktycznie oznacza efekt ER, co wywołuje pewną dezorientację.

Na początku lat czterdziestych ubiegłego wieku Winslow rozpoczął badania eksperymentalne indukowanego przez pole elektryczne wzrostu lepkości w układzie zawiesiny sporządzonej ze stałych cząstek półprzewodzących w mało lepkim i wysoce izolującym oleju. W 1947 roku uzyskał patent [5], a w 1949 roku, opisał uzyskane rezultaty w Journal of Applied Physics [2]. Odkrył, że za pomocą pola elektrycznego można uzyskać siłę ścinającą o wartości kilkuset gramów na milimetr kwadratowy. Wśród materiałów z cząstek stałych, których używał, znalazły się skrobia, mąka, żelatyna i wapień. Ciecze, które stosował, to olej transformatorowy, olej mineralny i olej silikonowy. Efekt ER często nazywa się efektem Winslowa (w niektórych niemieckich pracach, efekt ER nazywa się także efektem Oppermanna, ponieważ był on uważany za pioniera w tym obszarze). Winslowa uznaje się za lidera, który jako pierwszy odkrył strukturę łańcucha fibrylowego powstającego w cieczy ER, odróżniającą je od cieczy nieelektroreologicznych.

Badania cieczy ER ożywiły się na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Od tego czasu pojawiło się wiele publikacji, zarówno książkowo - akademickich, jak i poświęconych zastosowaniom przemysłowym. Uwierzono, że technologia ER przyniesie rewolucyjne innowacje w wielu dziedzinach, przede wszystkim w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, medycznym czy budowlanym.

#### 1. PODSTAWY ELEKTROREOLOGII CIECZY

Zasadniczą różnicą pomiędzy trzema podstawowymi stanami skupienia materii: gazowym, ciekłym i stałym są wzajemne odległości między cząsteczkami określające wartości sił spójności (kohezji) [6]. Reologia jest nauką o płynięciu materii oraz o jej plastycznej deformacji. Jednym z ważniejszych zagadnień, jakimi zajmuje się reologia jest określenie zależności między naprężeniem mechanicznym, a wywołanym przez to naprężenie odkształceniem [7]. W pierwszej połowie XX wieku właściwości reologiczne cieczy zyskały szczególną uwagę ze względu na zainteresowanie się inżynierów rolą i zadaniami cieczy w urządzeniach technicznych. Był to początek rozwoju badań nad właściwościami fizycznymi cieczy. Zależnie od rodzaju ciecze takie przebudowują swoją strukturę wewnętrzną pod wpływem różnych oddziaływań zewnętrznych (temperatury, kwasowości, światła), co objawia się zmianą ich konsystencji lub objętości. Jednak w technice najszybciej znalazły zastosowanie ciecze, których właściwości fizyczne (optyczne, akustyczne, cieplne czy reologiczne) można zmieniać pomocą pola elektrycznego za lub magnetycznego [8]. Ciecze te często nazywane są "cieczami inteligentnymi". Isaac Newton wprowadził klasyfikację cieczy ze względu na model lepkości. Wyróżnia się ciecze newtonowskie, które wykazują liniową zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania.



Rys. 1. Rozkład szybkości w ścinanej warstwie cieczy

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy}, \quad \tau = \frac{F}{s} \rightarrow F = \eta S \frac{dv}{dy}.$$
 (1)

Druga grupa cieczy to tzw. ciecze nienewtonowskie, które nie spełniają powyższej zależności; dla nich naprężenia nie są proporcjonalne do gradientu szybkości, co jest równoznaczne z tym, że współczynnik lepkości nie jest stały, lecz jest funkcją gradientu szybkości.



Rys. 2. Krzywe płynięcia cieczy: 1- Ciecz binghamowska, 2 - Ciecz pseudoplastyczna, 3 - Ciecz newtonowska, 4 - Ciecz dylatacyjna [6]

Ciecz nienewtonowska to płyn, którego krzywe płynięcia nie są liniami prostymi (oprócz Binghama), a ich lepkość często określa się lepkością pozorną lub strukturalną. Na przełomie kilkunastu lat badań wiedza na temat cieczy nienewtonowskich wzbogaciła się o kolejne charakterystyki. Klasyfikację cieczy nienewtonowskich przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Ogólna klasyfikacja cieczy nienewtonowskich [1]

Wyróżnia się następujące rodzaje cieczy nienewtonowskich:

- 1. Ciecze reostabilne, których właściwości reologiczne zależą od czasu ścinania. Dzieli się je na takie, które nie mają granicy płynięcia i takie, które ją mają. Do pierwszej grupy należą powszechnie spotykane ciecze, których lepkość maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Ciecze mające granice płynięcia nazywane są też cieczami plastyczno- lepkimi, a ich szczególnym przypadkiem jest ciało doskonałe Binghama. Do tej grupy należą ciecze zmieniające swe właściwości pod wpływem zewnętrznego pola elektrostatycznego albo magnetycznego.
- Ciecze reologicznie niestabilne, których właściwości reologiczne zależą od czasu ścinania. Należą do nich ciecze tiksotropowe i antytiksotropowe.
- 3. Ciecze sprężystolepkie łączące właściwości reologiczne cieczy lepkich i ciał stałych sprężystych. Ich właściwości reologiczne zależą od stanów poprzednich.

Ze względu na tematykę pracy dalsze rozważania prowadzone będą w kontekście cieczy nienewtonowskich, reostabilnych ze sterowaną granicą płynięcia. Zaliczono do nich ciecze magnetoreologiczne, ferromagnetyczne i elektroreologiczne.

fluids-Ciecze elektroreologiczne Electrorheological ERF) (ang. albo magnetoreologiczne (ang. Magnetorheological fluids- MRF) nazywane też zawiesinami (ang. magnetorheological suspension), to substancje płynne zmieniające swe właściwości odpowiednio pod wpływem pola elektrycznego albo magnetycznego (przy braku pola ciecz zachowuje się tak jak zwykła ciecz newtonowska, a w obecności pola elektrycznego lub magnetycznego następuje zmiana granicy plastyczności [1]. Specyfika cieczy powoduje, że zmiany te są odwracalne i zachodzą w czasie kilku milisekund. Badaniem zależności między naprężeniem ścinającym a szybkością ścinania w obecności zewnętrznego pola elektrycznego oraz zjawisk towarzyszących zajmuje się reologia. Ciecze elektroreologiczne w szerokim zakresie parametrów reologicznych i pod nieobecność pola elektrycznego zachowują się jak ciecze newtonowskie.

Pierwszy zjawisko elektroreologiczne zauważył Winslow, dlatego też w literaturze przedmiotu spotykana jest nazwa efektu Winslowa. Większość jego publikacji pochodzi z lat 40. XX wieku. Chociaż Winslow opublikował już w 1949 roku pierwsze pomiary wzrostu lepkości zawiesiny pod wpływem pola elektrycznego, to dopiero w późnych latach 80. i początku lat 90. ubiegłego wieku rozpoczęły się intensywne badania tego efektu.

Z publikacji Winslowa wynika, że wzrost lepkości (w skrócie efekt ER) ma konstrukcję łańcucha cząstek między elektrodami. Dopiero badania przeprowadzone przez Klassa [12] wykazały po raz pierwszy związek między polaryzowalnością cząsteczki i efektem ER, siła wzrostu może być związana z zawartością wody w zawiesinie.

Lepkość jest jedną z podstawowych właściwości cieczy. Wartość sił, które występują między pojedynczymi cząsteczkami cieczy charakteryzują skalę lepkości. Jeśli zmiesza się dwie ciecze, których cząsteczki względem siebie będą oddziaływać z większą siłą, lepkość wzrośnie. Natomiast, jeśli domieszanie drugiej cieczy ułatwi poślizg, lepkość będzie mniejsza. W tribologii często dochodzi do sytuacji, w której konieczne jest wymieszanie ze sobą, co najmniej dwóch cieczy o różnych właściwościach w celu uzyskania mieszaniny o żądanych własnościach np. lepkościowych. Mieszanie ze sobą olejów jest dopuszczalne w tym przypadku, gdy nie zawierają one dodatków, bowiem przy mieszaniu olejów z dodatkami zachodzi obawa oddziaływania chemicznego dodatków ze sobą z wytworzeniem związków o niekorzystnym lub wręcz agresywnym działaniu (w celu uzyskania oleju o żądanej lepkości poprzez zmieszanie ze sobą olejów o dwóch różnych lepkościach, należy wiedzieć, w jakim stosunku trzeba ją ze sobą zmieszać) [6].

Innym ciekawym przypadkiem jest lepkość emulsji i zawiesin. Emulsja jest to układ koloidalny składający się z dwóch nierozpuszczalnych wzajemnie cieczy, z których jedna jest rozproszona w drugiej w postaci kropelek (dwie ciecze mogą tworzyć różne emulsje w zależności od stosunku ilościowego fazy rozproszonej i rozpraszającej). Warunek wzajemnej nierozpuszczalności cieczy ma podstawowe znaczenie, gdyż przy zmieszaniu dwóch cieczy rozpuszczalnych w sobie otrzymuje się roztwór. Zawiesinami natomiast nazywamy układ niejednorodny, dwufazowy, w postaci cząstek jednego ciała rozproszonego (faza rozproszona) w drugim ciele (faza rozpraszająca). Najprostszym przykładem zawiesiny jest mąka w wodzie. Zatem emulsje i zawiesiny charakteryzują się wspólną cechą - w cieczy mamy rozdrobnione cząstki obcego ciała, którym mogą być kropelki drugiej cieczy lub cząstki ciała stałego. W związku z tym, oprócz tarcia wewnętrznego cieczy pod wpływem działania sił ścinających, występuje również tarcie zewnętrzne na granicy rozdziału faz [6].

Rys. 4. Model tarcia na granicy faz emulsji [6]

Duża liczba cząstek w emulsji powoduje, że powierzchnia rzeczywista kontaktu jest bardzo duża, skutkiem jest większa siła adhezji, więc lepkość wzrasta bardzo znacznie. W przypadku zawiesin obecność cząstek ciała stałego w cieczy powoduje dodatkowo nadawanie im charakteru cieczy nienewtonowskiej, z czym wiążą się różnego rodzaju anomalie lepkości.

Korzystając ze wzoru Newtona, (1) lepkość dynamiczną (zwaną też absolutną) określa następująca zależność:

$$\eta = \frac{F}{S} \frac{dy}{dv}$$
 (2)

W układzie SI jednostką lepkości dynamicznej jest paskalosekunda:

$$1 \operatorname{Pa} \cdot \operatorname{s} = \left[\frac{N \cdot s}{m^2}\right] = \left[\frac{kg}{m \cdot s}\right]$$
(3)

Do mierzenia lepkości wykorzystywane są dwa rodzaje ruchu cieczy. Ruch warstewek cieczy względem siebie zarówno przy ruchu cieczy względem dowolnego ciała znajdującego się w tej cieczy, jak i ruchu tego ciała względem cieczy. Ruch warstwowy cieczy lub przynajmniej jak najbardziej zbliżony do tego rodzaju ruchu zapewnia dokładne wyznaczenie lepkości cieczy. Ruch ten gwarantują kapilary - małe prędkości cieczy w bardzo wąskiej szklanej rurce.

Pomiar lepkości wykorzystujący przepływ cieczy przez kapilary opiera się na prawie Hagena-Poiseuille'a:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 l V} \quad , \tag{4}$$

gdzie: r - promień kapilary w [cm], l - długość kapilary w [cm], t - czas płynięcia w [s],  $\Delta p$  - różnica ciśnień powodująca przepływ cieczy w [Pa], V - objętość cieczy przepływającej w czasie t w [cm<sup>3</sup>].

W zależności od tego, jakie siły działają na przepływającą ciecz, wyróżnia się różne rodzaje ciśnień. Jeżeli ciecz przepływa przez kapilarę tylko pod działaniem własnego ciężaru, wówczas różnicę ciśnienia Δp wyraża się wzorem:

$$\Delta p = \frac{h_1 - h_2}{2} \rho g \quad , \tag{5}$$

gdzie:  $h_1$ - $h_2$  - różnica poziomów cieczy w [cm],  $\rho$  - gęstość cieczy w [g/cm<sup>3</sup>], g - przyśpieszenie grawitacyjne w [cm/s<sup>2</sup>].

Uwzględniając te dwie zależności, wzór na pomiar lepkości przyjmuje postać:

$$\eta = \frac{\pi r^4 (h_1 - h_2)g}{16\nu l} \rho t \quad (6)$$

Wzór ten można uprościć, wykorzystując stałą kapilary K, niezależną od temperatury. Przyjmuje się, że:

$$\frac{\pi r^4 (h_1 - h_2)g}{16vl} = K$$
 (7)

W rezultacie otrzyma się prosty wzór o postaci:

$$\eta = Kt\rho$$
 (8)

Dzieląc obie strony równania przez gęstość ρ, otrzymuje się wzór na lepkość kinematyczną, który uwzględnia stałą kapilary K:

$$v = Kt$$
 (9)

Równanie to w bardzo znaczący sposób ułatwia pomiar lepkości danej cieczy. W celu wyznaczenia lepkości kinematycznej [m<sup>2</sup>/s], wystarczy tylko zmierzyć czas przepływu cieczy przez kapilarę, a dla uzyskania lepkości dynamicznej pomnożyć tę wartość przez gęstość cieczy.

#### 1.1. Modele opisujące układy elektroreologiczne

Wśród cieczy inteligentnych wyróżnić można ciecze jednorodne (homogeniczne) i mieszaniny (ciecze heterogeniczne). Z punktu widzenia zastosowań praktycznych najbardziej istotne są wielkości fizyczne związane z przemieszczeniem się cieczy ER i MR. Zachowanie się cieczy podczas jej płynięcia opisuje się za pomocą zależności pomiędzy naprężeniami stycznymi  $\tau$  występującymi w cieczy, a odkształceniami cieczy  $\gamma$  lub prędkością tych odkształceń (szybkość ścinania)  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ , stanowiącą model matematyczny cieczy [8]. Model ten nazywany jest modelem reologicznym i w zależności od stopnia zaawansowania może składać się z różnych równań algebraicznych, różniczkowych lub całkowych. Dalsze badania przyczyniły się do powstania kolejnych modeli reologicznych, z których tworzy się bardziej złożone modele szeregowe i równoległe, zalicza się do nich: model Hook'a, Saint-Venanta i Newtona, które opisują podstawowe właściwości cieczy (sprężystość, plastyczność, lepkość).

Tabela 1. Podstawowe modele reologiczne cieczy [8]

| Nazwa modelu  | Równanie<br>modelu        | Opisywana<br>właściwość | Stały parametr                             |
|---------------|---------------------------|-------------------------|--|
| Hooka         | τ=Gγ                      | Sprężystość             | G- moduł sprężystości postaciowej          |
| Saint-Venanta | $\tau = \tau_0$           | Plastyczność            | τ <sub>0</sub> - naprężenie graniczne      |
| Newtona       | $	au = \eta \dot{\gamma}$ | Lepkość                 | $\eta$ - współczynnik lepkości dynamicznej |

Każdy model posiada swoją interpretację graficzną. Na rysunku 5 pokazano charakterystyki zestawionych w tabeli 1 modeli oraz odpowiadające im modele mechaniczne.



Rys. 5. Teoretyczne modele reologiczne cieczy: a) Hooka, b) Saint-Venanta, c) Newtona; gdzie: F - siła wywołująca przemieszczenie, T- siła tarcia [8]

Wszystkie zaprezentowane modele teoretyczne są liniowe. W praktyce zależności te odbiegają od liniowych, dlatego funkcję liniową zastępuje się innymi funkcjami, tworząc w ten sposób modele empiryczne.

W przeważającej większości urządzeń wykorzystujących ciecze ER (lub MR), w tym tłumiki drgań, sprzęgła i hamulce, występują znaczne wartości odkształceń cieczy  $\gamma$  i duże szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ), toteż najczęściej pomija się właściwości sprężyste cieczy, przyjmując, że ciecz jest lepka lub lepkoplastyczna [8]. Zależność  $\tau=f(\dot{\gamma})$ , która zawiera funkcje liniowe i wykładnicze, najczęściej wykorzystywana jest do opisu reologicznego cieczy ER i MR. Funkcje te zestawiono w tabeli 2.

| Nazwa modelu           | Równanie<br>modelu   | Parametry modelu  | Właściwości<br>cieczy |
|------------------------|--|---|-----------------------|
| Newtona                | $	au = \eta \ \dot{\gamma}$  | $\eta$ - współczynnik lepkości<br>dynamicznej   | lepka                 |
| Binghama               | $	au = \eta_{\mathrm{p}} \dot{\gamma} + 	au_{\mathrm{0}}$  | η <sub>p</sub> -lepkość plastyczna<br>τ <sub>0</sub> - naprężenie graniczne   | lepkoplastyczna       |
| Ostwalda- de<br>Waele  | $\tau = m_2 \dot{\gamma}^{n_2}$  | m <sub>2</sub> - współczynnik konsystencji<br>n <sub>2</sub> - wykładnik  | lepka                 |
| Herschela-<br>Bulkleya | $\tau = m_1 \dot{\gamma}^{n_1} + \tau_0$   | m <sub>1</sub> - współczynnik konsystencji<br>n <sub>1</sub> - wykładnik<br>τ <sub>0</sub> - naprężenie graniczne                             | lepkoplastyczna       |
| Dwu-<br>wiskotyczny    | $\tau = \eta_1 \dot{\gamma} \text{ dla}$ $ \tau  < \tau_s$ $\tau = \eta_2 \dot{\gamma} + \tau_d \text{ dla}$ $ \tau  \ge \tau_s$ | $τ_s$ - naprężenie statyczne*<br>$τ_d$ - naprężenie dynamiczne*<br>$η_1$ - współczynnik lepkości<br>dynamicznej<br>$η_2$ - lepkość plastyczna | lepka                 |

Tabela 2. Modele reologiczne cieczy ER i MR [8]

\*naprężenia statyczne  $\tau_s$  i dynamiczne  $\tau_d$  zdefiniowano na rysunku 6d

Na rysunku 6 przedstawiono wykresy zależności  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , zwane krzywymi płynięcia, dla modeli o liczbie parametrów większych od jednego.



Rys. 6. Krzywe płynięcia cieczy ER i MR; gdzie: a) Model Herschela- Bulkleya, b) Model Ostwalda - de Waele, c) Model Binghama, d) Model dwuwiskotyczny [8]

Modelem Newtona opisywane są ciecze ER, na które nie działa żadne pole elektryczne. Model Binghama (rys. 6 c.) składa się z modelu Newtona i modelu Saint-Venanta (rys. 5 b) i jest najczęściej zapisywany jako:  $\tau = \eta_p \dot{\gamma} + \tau_0$ , gdzie  $\tau_0$  to naprężenie graniczne. Obecność naprężenia granicznego  $\tau_0$  świadczy o właściwościach plastycznych cieczy (tab. 2). Model Binghama jest wykorzystywany do opisu cieczy ER znajdujących się w polu elektrycznym, w których rejestrowane są naprężenia graniczne, tzn. cieczy heterogenicznych. Model Binghama przeistoczy się w model Newtona, jeśli  $\tau_0=0$ , tzn. wówczas, gdy na ciecz nie działa pole elektryczne i  $\eta_p = \eta$  (tab. 2). W przypadku  $\eta_p=0$  model Binghama przeistoczy się w model Saint-Venanta (rys. 5 b).

Z kolei modele Herschela-Bulkleya i Ostwalda - de Waele nazywane modelami potęgowymi, opisują nie tylko właściwości lepkoplastyczne, ale także właściwości lepkie cieczy (tab. 2). Jeśli wykładnik  $n_1=1$  (rys. 6 a), to model Herschela-Bulkleya upraszcza się do modelu Binghama, a gdy wykładnik  $n_2=1$  (rys. 6 b), to model Ostwalada - de Waele upraszcza się do modelu Newtona. Ciecze, dla których wykładnik  $n_1<1$  lub  $n_2<1$  nazywane są cieczami "rozrzedzanymi" ścinaniem lub pseudoplastycznymi (rys. 2), natomiast, gdy  $n_1>1$  lub  $n_2>1$ to ciecze takie nazywane są cieczami "zagęszczanymi" ścinaniem lub dylatacyjnymi [7,8]. Modelami najczęściej wykorzystywanymi do opisu właściwości cieczy ER są modele:

- Newtona przy braku pola elektrycznego;
- Binghama w obecności pola elektrycznego dla heterogenicznych cieczy ER;
- Ostwalda-de Waele w obecności pola elektrycznego dla homogenicznych cieczy ER [8].

Dotychczas nie są dokładnie znane mechanizmy i procesy, jakie zachodzą w cieczy elektroreologicznej pod wpływem pola elektrycznego. Oddziaływania kulombowskie są wspólne dla teoretycznych modeli opisu procesów w cieczy elektroreologicznej. Polegają one na tworzeniu "łańcuchów" polarnych cząstek rozproszonych w cieczy bazowej (rys.7).



Rys. 7. Schemat przebudowy struktury zawiesiny ER:

a) tworzenie się struktury łańcuchowej pod wpływem pola elektrycznego,

b) sprężyste odkształcenie łańcuchów pod wpływem działania sił ścinających,

- c) zrywanie się łańcuchów pod wpływem przekroczonej wartości granicznej siły ścinającej,
- d) odtworzenie struktury łańcuchowej w polu ścinania [16]

Należy zaznaczyć fakt, że kolumnowe struktury zauważane są tylko w warunkach statycznych i dodatkowo w bardzo rozcieńczonych zawiesinach, co zaobserwowali Henley i Filisko w swoich badaniach [9]. Natomiast spostrzega się także inne zachowania układu spowodowane jednoczesnym działaniem sił ścinających i pola elektrycznego na aktywną zawiesinę ER. Autorzy wykazali, iż w warunkach dynamicznych dochodzi do powstawania ułożonych równolegle, gęsto upakowanych zespołów warstw - lameli, których forma zmienia się w zależności od geometrii pomiaru (rys. 8).



Rys. 8. Tworzenie struktury lamelarnej przez fazę stałą w zawiesinie ER poddanej działaniu sił ścinających i pola elektrycznego w układach pomiarowych o różnej geometrii:

- a) powstawanie równoległych warstw między płaskimi elektrodami;
- b) formowanie się struktury cylindrycznej w układzie obracających się równoległych płytek;
- c) powstawanie dysków między współosiowymi cylindrami [9]

Tworzące się struktury układają się w kierunku równoległym zarówno do kierunku działania sił ścinających jak i pola elektrycznego. Według autorów, powstające warstwy przyłączone są na przemian do jednej z dwóch elektrod. Na tej podstawie zasugerowali, iż w warunkach ścinania sąsiednie lamele obracają się w przeciwnych kierunkach i ślizgają się po powierzchni elektrody, z którą nie są związane.

Do następnych przedkładanych modeli opisujących układy elektroreologiczne zaliczono:

### Model przewodnościowy

Model ten zakłada, że cząstki fazy stałej posiadają skończoną przewodność i przenikalność elektryczną. Algorytm modelu został zaproponowany przez Attena i Foulca [10], następnie został zmodyfikowany przez zespół Wu i Conrada [11]. Podstawowym założeniem modelu jest występowanie ujemnego efektu ER wówczas, gdy przewodność matrycy jest wyższa od przewodności fazy stałej.

#### Model elektrycznej warstwy podwójnej

Zakłada, że woda pełni kluczową rolę w elektroreologicznej odpowiedzi zawiesiny na warunki pola elektrycznego i ścinania. Opisany został w latach 60-tych XX w. przez Martinka i Klassa [12], a następnie rozwinięty przez Uejima [13] oraz Deinega [14] poprzez

uwzględnienie wpływu częstotliwości pola oraz temperatury na efekt elektroreologiczny. Podstawową wadą tego modelu jest brak możliwości jego wykorzystania do opisu zachowania się układu ER niezawierającego wody.

### Model mostków wodnych

Model ten również uwzględnia obecność wody w układzie, zaproponowany został przez Stangrooma [15].

## Model polaryzacyjny

Podstawą modelu polaryzacyjnego jest różnica w przenikalności elektrycznej między fazą rozproszoną, a ciekła [16]. Niestety, po przeanalizowaniu literatury, można stwierdzić, że różnica ta jest warunkiem koniecznym, jednakże niewystarczającym. Potwierdzają to badania przeprowadzone przez Otsubo [17], który zaproponował jako ciecz ER dyspersję baru przenikalności elektrycznej  $\epsilon_{p} = 2000)$ tytanianu (0 w oleju silikonowym (o przenikalności elektrycznej  $\varepsilon_m$ =2,5). Mimo znacznej różnicy przenikalności elektrycznej, dyspersja ta nie wykazała aktywności ER w stałym polu elektrycznym. Dodatkowym mankamentem modelu polaryzacyjnego jest brak wytłumaczalności występowania ujemnego efektu elektroreologicznego [18].

## Model stratności dielektrycznej cząstek

Model ten, opracowany przez Hao i współpracowników [19], pozwala najszerzej opisać zjawiska zachodzące w cieczach elektroreologicznych mimo, że nie tłumaczy wszystkich czynników wpływających na aktywność elektroreologiczną układu. W modelu tym proces wzrostu lepkości jest podzielony na dwa etapy. Pierwszy etap uwzględnia polaryzację ziaren pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Drugi etap powiązany jest z obracaniem się spolaryzowanych cząstek oraz ich łączeniem, a następnie układaniem zgodnie z liniami działania sił pola elektrycznego (rys. 9).



Rys. 9. Schemat przedstawiający zachowanie cząstek fazy stałej zawiesiny ER przed i po podłączeniu pola elektrycznego [20]

Czynnikiem determinującym szybkość tego procesu jest stratność dielektryczna. Model zakłada, że cząstki wchodzące w skład cieczy ER mogą ulegać polaryzacji, zarówno te wykazujące jak i te niewykazujące efektu elektroreologicznego. Natomiast w drugim etapie obracaniu i łączeniu ulegają tylko dyspersje wykazujące efekt ER. W czasie przechodzenia cieczy ze stanu izotropowego do uporządkowanej struktury włóknistej (rys. 9) następuje spadek Dodatkowo zauważono, że zawiesiny, entropii układu. które ulegaja efektowi elektroreologicznemu posiadają stosunkową dużą wartość kąta stratności dielektrycznej. Jak wykazały badania prowadzone przez Hao, wartość tangensa kąta stratności dielektrycznej fazy stałej powinna być wyższa od 0,1 przy częstotliwości 1 kHz. Z drugiej strony cząstki, które mają zbyt małą wartość stratności dielektrycznej (niewykazujące efektu ER) nie są w stanie gromadzić wystarczającej ilości ładunku powierzchniowego. Mimo to mogą one nadal ulegać procesowi polaryzacji. W oparciu o dane eksperymentalne określono także relacje między wielkością efektu ER, a natężeniem pola elektrycznego, zawartością fazy stałej i przenikalnością elektryczną matrycy [21].

## 1.2. Rodzaje i charakterystyki cieczy elektroreologicznych

Wśród "materiałów inteligentnych", ciecze elektroreologiczne należą do grupy materiałów o największym potencjale gospodarczym. Przełom w technologii ER nie mógł być jeszcze osiągnięty ze względu na trudne, czasem nieprzewidywalne zachowanie cieczy elektroreologicznych.

Mechanizm odwracalności zmiany naprężenia statycznego pod wpływem pola elektrycznego jest cechą cieczy ER. Ciecze te są wyłącznie wytwarzane przez człowieka, nie występują w formie naturalnej w środowisku. Biorąc pod uwagę skład cieczy ER, można podzielić je na dwie grupy [8]:

- ciecze jednofazowe (homogeniczne), które są jednorodne;
- ciecze dwufazowe (heterogeniczne), składające się z fazy stałej oraz fazy ciekłej.

#### 1.2.1. Heterogeniczne ciecze ER

Typowa ciecz elektroreologiczna posiada dwa składniki: pierwszy to ciecz nośna (bazowa) o małej przewodności elektrycznej, drugi to zawieszone w niej spolaryzowane (aktywne elektrycznie) miniaturowe cząstki. Cząstki te muszą być wykonane z materiałów przewodzących pokrytych warstwą izolacyjną lub materiałów dielektrycznych np. polimery, związki poliuretanowe. Średnica cząstek powinna zawierać się w granicach od 0,01 do 50 μm. Cieczą nieprzewodzącą może być olej silikonowy, chlorowane parafiny.

W zależności od zastosowanej cieczy bazowej, jako odpowiednią ilość polaryzowanych cząstek uznaje się przedział w zakresie 10-40%. Również w zależności od cieczy nośnej ustawia się wartość maksymalnego natężenia pola elektrycznego (wpływ ma na to również konstrukcja urządzenia) i mieści się w granicy 1-7 kV/mm. Wyższe natężenie pola powoduje krótkie zwarcia w badanej cieczy, która w związku z tym traci swoje pierwotne właściwości, a nawet prowadzi do zaniku efektu elektroreologicznego. Pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego ciecz ER zmienia swoje właściwości, głównie lepkość, przechodząc z fazy płynnej do fazy plastycznej, przypominając często nawet fazę stałą. Czas przejścia cieczy z poszczególnych faz trwa kilka milisekund i sterowany jest elektrycznego występuje pewien niewielki ruch cząstek w kierunku elektrod, obserwowany z zewnątrz jako przepływ prądu przez ciecz. Skutkiem tego jest zagęszczenie cząstek w sąsiedztwie elektrod i ich rozrzedzenie na pozostałym obszarze (oznacza to, że rozmieszczenie cząstek nie jest optymalne, co prowadzi do znacznego obniżenia uzyskiwanej granicy plastyczności) [1].

W cieczach dwufazowych fazę stałą stanowią cząstki łatwo polaryzujące się pod wpływem pola elektrycznego, a cieczą bazową jest ciecz nieprzewodząca prądu elektrycznego. W praktyce są stosowane dwa rodzaje cząstek [8]:

- materiały nieorganiczne (tlenki metali, krzemionka, zeolity, szkło);
- materiały organiczne: naturalne (skrobia, celuloza, żywice, kauczuk) i sztuczne (polianilina, polifenylen, polipirol, politiofen).

Jako nieprzewodzące ciecze bazowe najczęściej stosowane są: oleje mineralne, oleje roślinne, ciekłe parafiny, nafta. Jako dodatki wzmacniające efekt elektroreologiczny mogą być wykorzystywane: woda, kwasy, sole nieorganiczne, alkohole, estry. Substancjami zapobiegającymi sedymentacji fazy stałej są środki powierzchniowo czynne. Często stosowaną dwuskładnikową cieczą ER jest ciecz wytworzona ze skrobi (krochmalu) i oleju silikonowego. Cieczami jednofazowymi mogą być: mieszanina gliceryny i oleju parafinowego, polimerowe ciekłe kryształy, wieloskładnikowe mieszaniny polimerowe [8].

Podstawowe dane dotyczące cieczy ER przedstawiono w tabeli 3.

| Właściwości                                      | Wartości parametrów |                             |  |
|--|---------------------|-----------------------------|--|
| wiasciwości                                      | Jednofazowe         | Dwufazowe                   |  |
| Temperatura pracy                                | 10÷120°C            | -30÷120°C                   |  |
| Wymiary cząstek                                  | -                   | 0,1÷100 μm                  |  |
| Udział fazy stałej- wagowo                       | -                   | φ <sub>w</sub> =0,2÷0,8     |  |
| Udział fazy stałej- objętościowo                 | -                   | φ₀=0,05÷0,5                 |  |
| Zawartość substancji stabilizującej              | -                   | do 3%                       |  |
| Czas reakcji na obecność pola elektrycznego      | 10÷80 ms            | 2÷5 ms                      |  |
| Lepkość dynamiczna przy braku pola elektrycznego | 1÷100 Pa·s          | 0,1÷10 Pa·s                 |  |
| Gęstość  | -                   | 1000÷2000 kg/m <sup>3</sup> |  |
| Graniczne naprężenie styczne                     | 1,5÷5 kPa           | 0,1÷2 kPa                   |  |

Tabela 3. Parametry cieczy jedno - i dwufazowych [8]

Kształty krzywych płynięcia determinują różnicę w zastosowaniach praktycznych cieczy jednofazowych i dwufazowych. Jak pokazano na rysunku 10 (krzywe płynięcia dwufazowej i jednofazowej cieczy ER dla różnych natężeń pola elektrycznego E i stałej temperatury), w cieczach dwufazowych występuje naprężenie graniczne (rys. 10 a), natomiast w cieczach jednofazowych naprężenie to nie występuje (rys. 10 b).



Rys. 10. Krzywe płynięcia cieczy ER:

- a) cieczy dwufazowej składającej się z krochmalu i oleju silikonowego ( $\phi = 0,3$ )
- b) cieczy jednofazowej (polimerowe ciekłe kryształy) [8]

W oferowanej przez firmę Bayer AG pod nazwą komercyjną Rheobay cieczy elektroreologicznej, jako ciecz nośna stosowany jest olej silikonowy, który może mieć bardzo różną lepkość kinematyczną wynoszącą od 3 mm<sup>2</sup>/s do nawet 1 000 000 mm<sup>2</sup>/s, tworzona na jego bazie ciecz ER ma podobną lepkość. Podstawowe właściwości oleju silikonowego decydujące o jego wyborze do tworzenia cieczy ER są następujące [1]:

- bardzo mała zmiana lepkości w funkcji temperatury,
- mała zdolność do utleniania się i wchodzenia w reakcje chemiczne,
- dobre przewodnictwo ciepła i dobre właściwości deemulgacyjne,
- neutralność względem tworzyw sztucznych i elastomerów,
- duża rezystancja właściwa oraz mała zdolność do przebicia.

W tabeli 4 zestawiono podstawowe parametry cieczy ER wytworzonej na bazie oleju silikonowego [1].

| Parametr                         | Jednostka           | Olej silikonowy      | Ciecz ER            |
|----------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
|                                  |                     |                      |                     |
| Gęstość                          | g/cm <sup>3</sup>   | 0,92                 | 1,04                |
| Lepkość dynamiczna               | mPa∙s               | 4,6                  | 50                  |
| Lepkość kinematyczna             | mm <sup>2</sup> / s | 5                    | 48                  |
| Temperatura wrzenia              | °C                  | 120                  | 110                 |
| Temperatura zapłonu              | °C                  | 400                  | 400                 |
| Temperatura krzepnięcia          | °C                  | -100                 | -60                 |
| Maksymalne naprężenie styczne    | N/m <sup>2</sup>    | 0                    | 5000                |
| Zawartość wody                   | %                   | 0,01                 | 0,0                 |
| Moduł sprężystości objętościowej | N/m <sup>2</sup>    | 9,8 ·10 <sup>8</sup> | 1,6·10 <sup>9</sup> |

Tabela 4. Parametry cieczy ER wytworzonej na bazie oleju silikonowego [1]

Ciecze newtonowskie charakteryzują się naprężeniem stycznym zwiększającym się proporcjonalnie do wzrostu szybkości ścinania, tak też zachowuje się ciecz ER przy braku pola zewnętrznego. Sytuacja zmienia się, gdy zaczyna płynąć prąd. Pojawia się graniczne naprężenie styczne  $\tau_0(E)$ , które określa granicę płynięcia cieczy (rys. 11b).



Rys. 11. Charakterystyki cieczy elektroreologicznej [1]

- a) naprężenie graniczne w funkcji natężenia pola elektrostatycznego
- b) naprężenie graniczne w funkcji szybkości ścinania

Ciecz zachowuje się jak sprężyste ciało stałe przy niewielkich wartościach sił ścinających. Opisuje to równanie Binghama:

$$\tau = \tau_{0E}(E) + \tau(0) = \tau_{0E}(E) + \eta \cdot \dot{\gamma} = \eta_p \cdot \dot{\gamma} , \qquad (10)$$

gdzie:

τ - naprężenie styczne, [Pa];

 $\tau_{0E}$  - indukowane przez pole elektrostatyczne graniczne naprężenie styczne;

E - natężenie pola elektrycznego;

 $\dot{\gamma}$  - szybkość odkształcania przy ścinaniu, przy czym stosuje się czasami w literaturze pojęcie lepkości pozornej  $\eta_P$  (nazywanej też efektywną) określanej, jako:

$$\eta_p = \begin{cases} \infty & \tau \le \tau_{0E} ,\\ \frac{\tau_{0E}(E)}{\dot{\gamma}} + \eta & . \end{cases}$$
(11)

Jak pokazano na rysunku 11 wartość naprężenia granicznego (płynięcia)  $\tau_{0E}(E)$  zależy od wartości natężenia pola elektrostatycznego wg następującego równania wyznaczonego doświadczalnie:

$$\tau_{0E}(E) = k_E \cdot E^n , n = 1 \dots 2 , \qquad (12)$$

gdzie:  $k_E$  *i n* są parametrami wyznaczonymi doświadczalnie na podstawie krzywej  $\tau = f(E)$  dla konkretnej cieczy [1].

Zdolność do zmian właściwości cieczy elektroreologicznych pod wpływem pola elektrycznego charakteryzuje tzw. współczynnik S. Współczynnik ten wyrażony jest jako stosunek granicznego naprężenia stycznego  $\tau_{0E}(E)$  do naprężenia stycznego  $\tau$ , co wyraża zależność:



$$S = \frac{\tau_{0E}(E)}{\tau}$$
 (13)

Rys. 12. Zależność współczynnika cieczy S od szybkości ścinania (a) oraz natężenia pola (b) [1]

Z rys. 12. wynika, że aby było możliwe uzyskanie znaczącego efektu elektroreologicznego, szybkość ścinania w szczelinie nie powinna być zbyt duża (natężenie przepływu niewielkie), a zmiany natężenia pola elektrycznego muszą być jak największe. Niespełnienie tych warunków prowadzi do powstania "przewagi" opisu newtonowskiego nad opisem Binghama, co oznacza, że efekt elektroreologiczny będzie stosunkowo mało znaczący [1]. Zatem współczynnik S umożliwia szybkie oszacowanie granic zastosowania cieczy ER.

Jednym z ważniejszych ograniczeń zastosowań cieczy ER było stosunkowo niewielkie uzyskiwane przez nie naprężenie styczne, nieprzekraczające w przypadku typowych cieczy 5 kPa. W 2003 r. opublikowano wyniki badań nad stworzeniem cieczy ER o bardzo dużym naprężeniu stycznym, przekraczającym 200 kPa [24]. Ciecze te nazwano olbrzymimi (ang. gigant ER - GER). Składają się one z nanocząstek o średnicach 50÷100 nm, wykonanych ze związków tytanu (np. Ca-Ti-O) pokrytych mocznikiem i zawieszonych w oleju silikonowym. Różnią się one od tradycyjnych cieczy ER przede wszystkim rozmiarem cząsteczek (które w przypadku cieczy GER, omawianej w pracy [24], mają średnice rzędu 30÷50 nm) i są związkami o symbolu chemicznym BaTi0<sub>3</sub>, pokrytymi powłoką ze związków mocznika o grubości ok. 10 nm. Objętościowo cząstki stanowią często 35% całości cieczy [1].

Typowe ciecze elektroreologiczne są zawiesinami, czyli mieszaninami oleju bazowego i mikroskopijnych drobin. Dlatego głównym problemem w użytkowaniu oraz badaniu tych cieczy jest sedymentacja – proces opadania zawiesiny ciała stałego w cieczy w wyniku działania siły grawitacji lub sił bezwładności.

Szczegółowy skład heterogenicznych cieczy elektroreologicznych uwarunkowany jest przede wszystkim obecnością spolaryzowanych cząstek w niepolarnej matrycy, ale także małą ilością dodatków. Praktyka stosowania małej ilości dodatków stabilizujących ma na celu przede wszystkim wzmocnienie występowania efektu ER i zwiększenie stabilności tego efektu a także wyhamowanie procesu sedymentacji. Do połowy lat 80-tych XX w. istniało przekonanie, że funkcję aktywatora efektu elektroreologicznego pełni woda; jak później dowiedziono, przekonanie o obecności wody w układach ER, jako środka niezbędnego do wywołania efektu elektroreologicznego, było błędne [25].

Z danych literaturowych wynika, że wśród substancji stanowiących fazę stałą można znaleźć różnorodne materiały, zarówno związki nieorganiczne jak i łatwo polaryzowalne związki organiczne [21]. Faza stała obok nanometrycznych rozmiarów ziaren powinna charakteryzować się odpowiednią przewodnością (rzędu 10<sup>-5</sup>÷10<sup>-7</sup> S/m) i przenikalnością elektryczną większą od fazy ciekłej.

Fazę ciekłą stanowią oleje o niskiej lepkości m.in. poli(dimetylosiloksany), poli(fenylosiloksany), poli(p-fenylometylosiloksany) oraz jak wspomniano wcześniej oleje silikonowe. Stangroom w 1985 roku opatentował ciecz ER i opisał parametry, jakimi powinna odznaczać się matryca (ciecz nośna); przede wszystkim powinna charakteryzować się niską lepkością w zakresie 0,01 do 10 Pa·s, która utworzonej zawiesinie ER zapewni jak najniższą lepkość w przypadku braku działania pola elektrycznego, jak również względnie niską przenikalnością elektryczną (~2). Ponadto faza ciekła wg Stangrooma powinna charakteryzować się wysoką gęstością (powyżej 1,2 [g/cm<sup>3</sup>]), niską przewodnością (rzędu  $10^{-10}$ ÷ $10^{-16}$  S/m) oraz wysoką temperaturą wrzenia i niską temperaturą krzepnięcia, hydrofobowością, chemiczną odpornością oraz małą toksycznością [26].

Niezbędnym składnikiem w zawiesinach elektroreologicznych są często substancje dodatkowe tzw. aktywatory, w ilości nieprzekraczającej 5%. Głównym celem ich stosowania jest zmiana parametrów elektrycznych układu. Najczęściej stosowanymi aktywatorami są: estry, alkohole, sole nieorganiczne, woda, kwasy organiczne i nieorganiczne oraz środki powierzchniowo czynne. Materiały najczęściej stosowane w elektroreologii przedstawiono poniżej w tabeli 5.

| Faza rozproszona   | Faza ciągła   | Dodatki                                       | Źródło   |
|--|---|---|----------|
| tlenek żelaza<br>(II, III) sebacynian dibutylu lu<br>frakcje ropy naftowe  |   | woda lub środki<br>powierzchniowo<br>czynne   | [27]     |
| krzemionka   | nafta, sebacynian dibutylu,<br>oleje mineralne lub olej<br>silikonowy | woda, mydło,<br>woda i oleiniany<br>glicerolu | [27, 28] |
| tlenek cyny(II)  | frakcje ropy naftowej   | woda lub środki<br>powierzchniowo<br>czynne   | [27]     |
| ditlenek tytanu  | oleje mineralne, poli(p-<br>fenylometylosiloksany)<br>lub p-ksylen    | woda i oleiniany<br>glicerolu                 | [29]     |
| Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> 0. MgO,<br>ZnO, La <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> . ZrO <sub>2</sub> ,<br>Ta <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> . MnO <sub>2</sub> , CoO. | oleje mineralne   | polibutylosukcynimid                          | [30]     |
| mikrokulki szkła olej transformatorowy   |   | -   | [31]     |
| krzemian glinu<br>(Si/Al w stosunku od<br>8:1 do 175:1)  | olej silikonowy   | środki<br>powierzchniowo<br>czynne            | [32]     |
| zeolity  | olej silikonowy   | -   | [33]     |
| krzemiany, krzemian<br>glinu   | oleje mineralne, oleje<br>parafinowe, estry kwasu<br>fosforowego      | kwas bursztynowy                              | [34]     |
| LiN <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S0 <sub>4</sub>  | olej silikonowy   | polimery blokowe                              | [35]     |
| BN, AlN, B4C olej silikonowy   |   | sukcynimid                                    | [36]     |
| sieciowany<br>poliwinylosilan  | fluorowany olej<br>silikonowy   | elektrolity                                   | [37]     |
| polipirole   | olej transformatorowy,<br>oleje roślinne, chlorowane<br>parafiny      | -   | [38]     |

Tabela 5. Nieorganiczne i organiczne heterogeniczne ciecze ER

Pomimo wielu prób i doświadczeń przeprowadzonych do tej pory nie jest możliwe zdefiniowanie wielkości efektu ER cieczy na podstawie parametrów jej składników. Ciecz elektroreologiczna powinna charakteryzować się:

- odpornością na sedymentację;
- brakiem reaktywności w stosunku do tworzyw konstrukcyjnych;
- niskim poborem prądu w trakcie pracy (najlepiej poniżej 20 μA/cm<sup>2</sup>);
- długim czasem pracy w szerokim zakresie temperatur (-30° ÷120°C);
- szybką odpowiedzią układu na działanie bodźca ( $\sim 10^{-3}$  s);
- wysoką wartością granicy płynięcia (około 5 kPa przy 2 kV/mm) [26, 27].

Duża liczba warunków do spełnienia powoduje, że komercyjne zastosowanie znalazły nieliczne zawiesiny, m.in. te przedstawione w tabeli 6.

| Ciecz ER   | Ducducont                                   | O da o ća ile lito no tamo an           |                       |
|--|---|---|-----------------------|
| Faza rozproszona   | Faza ciągła                                 | Producent                               | Odnosnik itteraturowy |
| sulfonowany polistyren sieciowany<br>diwinylobenzenem  | olej silikonowy                             | Nippon Shokubai<br>Corporation, Japonia | [39]                  |
| powierzchniowo modyfikowana polianilina  | olej silikonowy                             | Lubrizol Corporation,<br>USA            | [40]                  |
| materiały węglowe  | olej silikonowy                             | Bridgestone<br>Corporation, Japonia     | [41, 42]              |
| cząstki kompozytowe i posiadające<br>polimerowe rdzenie otoczone 50nm<br>powłoką z krzemionki lub tlenku<br>tytanu                   | olej silikonowy                             | Fujita Kasei<br>Corporation, Japonia    | [43]                  |
| cząstki, w których polimerowy<br>rdzeń otoczony jest wewnętrzną<br>warstewką metalicznego srebra, a<br>zewnętrzną stanowi krzemionka | olej silikonowy                             | Fujita Kasei<br>Corporation, Japonia    | [44]                  |
| kopolimery uretanowo-<br>polieterolowe domieszkowane<br>nieorganicznymi solami   | olej silikonowy                             | Bayer AG, Niemcy                        | [45, 46]              |
| cząstki na bazie żywic fenolowych  | olej mineralny<br>i fluorowany polisiloksan | Smarttec Corporation,<br>UK             | [47]                  |

Tabela 6. Komercyjne ciecze elektroreologiczne

Z analizy literatury źródłowej wynika, że główne czynniki wpływające na efekt ER cieczy heterogenicznej to:

- przewodnictwo elektryczne;
- stężenie fazy rozproszonej;
- temperatura;
- natężenie pola elektrycznego;
- częstotliwość pola elektrycznego;
- właściwości dielektryczne składników zawiesiny [26, 27].

Na temat przewodnictwa elektrycznego i właściwości dielektrycznych składników zawiesiny oraz o rozmiarach cząstek fazy stałej i wpływie wartości natężenia pola elektrycznego powiedziano już wcześniej. Wpływ natężenia pola elektrycznego na granicę płynięcia cieczy ER opisuje równanie (12).

Ze wzrostem natężenia pola elektrycznego rośnie wartość granicy płynięcia cieczy ER. Zakłada się, że w obszarze natężeń pola między 1÷3 kV/mm granica płynięcia jest proporcjonalna do kwadratu natężenia pola E. Ta sama zależność jest coraz bardziej liniowa przy natężeniu pola elektrycznego powyżej 3 kV/mm. Zdaniem niektórych autorów efekt elektroreologiczny nie pojawi się, jeżeli wystąpi pewne krytyczne natężenie pola elektrycznego. Wówczas zależność opisana wzorem (12) sprowadza się do wzoru [1,8]:

$$\tau_0 = k \left( E - E_k \right)^n, \tag{14}$$

gdzie:  $E_k$  – natężenie pola elektrycznego, przy którym można zaobserwować pojawienie się naprężenia stycznego.

W większości badanych układów mierzalny efekt elektroreologiczny, generowany jest przez stałe pole elektryczne (DC- Direct Current). Stosowane jest także zmienne pole elektryczne (AC- Alternating Current) o niskiej częstotliwości (50÷60 Hz). Zmienne pole elektryczne jest stosowane czasami do badania mechanizmu zjawiska ER oraz czasu reakcji cieczy elektroreologicznej na zaaplikowane pole elektryczne, jednocześnie zauważono, że spadek efektu ER układu następuje przy częstotliwościach w granicach 102÷104 Hz. Klass [12], jako pierwszy zaobserwował to zjawisko dla zawiesiny krzemionki w oleju silikonowym. Ponadto Hao [19,20], uwzględniając polaryzację Maxwella-Wangera, wykazał, że wraz ze wzrostem częstotliwości pola elektrycznego, któremu towarzyszy jednocześnie spadek przenikalności elektrycznej badanej zawiesiny, następuje spadek lepkości układu. Częstotliwość pola elektrycznego, w którym dochodzi do spadku efektu ER, jest określana przewodnościa cząsteczek fazy stałej. Efekt ER jest widoczny nawet przy stosunkowo wysokich częstotliwościach pola elektrycznego, jeżeli przewodność materiału jest wystarczająca. Z drugiej strony znaczny spadek efektu ER, któremu jednocześnie towarzyszą wysokie gęstości prądu płynącego przez badaną zawiesinę jest wynikiem zbyt wysokiej przewodności fazy stałej [48].

Odziaływanie temperatury na efekt ER jest niejednoznacznie zdefiniowane w literaturze. Temperatura wpływa głównie na aktywność efektu ER poprzez zmianę parametrów materiałowych, od których efekt zależy bezpośrednio, zatem ma pośrednie oddziaływanie na efekt ER. Z przeprowadzonych badań wynika, że dla układów zawierających wodę obserwowany jest wzrost granicy płynięcia wraz ze wzrostem temperatury, który osiąga maksimum przy około 60°C, a następnie granica ta maleje [48]. Według tych autorów wpływ na takie zachowanie cieczy miała ułatwiona polaryzacja elektryczna warstwy podwójnej, a przebieg zależności między granicą płynięcia i temperaturą jest podobny jak dla większości bezwodnych układów. Najczęściej w początkowej fazie wzrost temperatury przekłada się na wzrost efektu ER, aż do pewnego maksimum. Następnie dalszemu wzrostowi temperatury towarzyszy spadek aktywności ER. Powszechnie uznaje się, że temperatura wpływa na przenikalność elektryczną i przewodnictwo układu. W przypadku bezwodnych układów wzrost temperatury łączony jest ze wzrostem ruchliwości nośników ładunku. Pomiędzy ładunkami występuje energia kinetyczna, która wzrasta razem z temperaturą. Skutkiem wzrostu

 $E_k$  są większe drgania termiczne, utrudniające skuteczne tworzenie trwałych struktur łańcuchowych, odpowiedzialnych za wzrost lepkości układu [49, 50].

Natomiast wpływ stężenia fazy stałej w cieczy nośnej na wartość granicy płynięcia mieszaniny ER można opisać empiryczną zależnością:

$$\tau_0 = k \Phi^m , \qquad (15)$$

gdzie:  $\tau_0$  - granica płynięcia,  $\Phi$  - ułamek objętościowy fazy stałej, m – wykładnik który może przybierać wartość 0,67÷ 2 [48-50].

Najczęściej zawartość fazy stałej w cieczach elektroreologicznych wynosi 0,05÷0,4. Powyżej tego zakresu powstają problemy wynikające z dużej gęstości prądów płynących przez badaną zawiesinę oraz następuje utrata płynności układu. Z analizy literatury wynika, że dla większości badanych cieczy optymalna zawartość fazy stałej wynosi 0,3÷0,4. Granica płynięcia przy takim ułamku objętościowym fazy zdyspergowanej osiąga najwyższe wartości [48-50].

#### 1.2.2. Homogeniczne ciecze ER

Coraz większym zainteresowaniem "cieszą się" ciecze homogeniczne, które wykazują efekt elektroreologiczny. Główną przyczyną tej wzmożonej uwagi skierowanej w kierunku homogenicznych cieczy ER jest fakt, iż układy takie pozbawione są problemu sedymentacji.

Z dotychczasowych danych literaturowych wynika, że w jednorodnych cieczach ER wykorzystuje się ciekłe kryształy o niskiej masie cząsteczkowej i polimery ciekłokrystaliczne [51-53]. Ciecze takie w idealnej sytuacji wykazują charakterystyki cieczy newtonowskich tzn., że ich naprężenie ścinające jest proporcjonalne do szybkości ścinania; zatem charakterystyki wyznaczane eksperymentalnie w obecności pola elektrycznego, mogą być opisane w następujący sposób:

$$\tau_h(E) = \{\eta_h + \eta_E(E)\} \dot{\gamma} \quad , \tag{16}$$

gdzie:  $\tau_h$ - naprężenie ścinające, [Pa];  $\eta_h$ - podstawowy współczynnik lepkości dynamicznej [Pa·s];  $\eta_E$  - współczynnik lepkości zależny od przyłożonego pola elektrycznego [Pa·s].

W rezultacie, urządzenie z homogeniczną cieczą ER może być skonfigurowane jako impedancja mechaniczna z tłumikiem o zmiennych właściwościach lepkościowych. Dodatkowo, ciecz jednorodna ma następujące korzystne właściwości:

1. Odstęp między elektrodami może być niewielki, dzięki czemu pole elektryczne może skutecznie oddziaływać na ciecz, gdy do elektrod zostanie przyłożone napięcie.

2. Lokalna stabilność tej cieczy jest lepsza niż cieczy zawierającej cząstki ciała stałego, ponieważ nie mają one udziału w formowaniu jej własności.

Jednak ciecz homogeniczna nie może być kontrolowana przez proste siłowe sprzężenie zwrotne, tak jak heterogeniczne ciecze ER, ponieważ naprężenie ścinające stale wzrasta wraz z szybkością ścinania przy E=const.

Przykładowo, homogeniczna ciecz ER użyta do badań przez Nakamurę [53] jest polimerem ciekłokrystalicznym opracowanym przez firmę Asahi Kasei [51, 52]. Na rysunku 13 przedstawiono charakterystyki lepkościowe cieczy ER w obecności pól elektrycznych o różnym natężeniu. Z rysunku wynika, że współczynnik nachylenia krzywych (stycznych) zmieniał się w zależności od natężenia przyłożonego pola elektrycznego. Charakterystyki cieczy były podobne do charakterystyk cieczy newtonowskich dla przyłożonych różnych pól elektrycznych, podczas gdy ciecz heterogeniczna ER ma charakterystyki cieczy Binghama (rys. 11 b).





Charakterystyki temperaturowe tej cieczy przedstawiono na rysunku 14. W tym przypadku szybkość ścinania wynosiła  $100 \text{ s}^{-1}$  [53].



Rys. 14. Charakterystyki temperaturowe jednorodnej cieczy ER (polimeru ciekłokrystalicznego) przy szybkości ścinania 100 s<sup>-1</sup> [53]

Z rysunku 14 wynika, że naprężenie ścinające zmniejszało się ze wzrostem temperatury, ponieważ badana ciecz ER została utworzona na bazie jednorodnej cieczy - polimeru ciekłokrystalicznego. Ponadto, przy 30°C można było zaobserwować, że naprężenie ścinające nie wzrastało wraz ze wzrostem wartości pola elektrycznego. Tak, więc efekt ER również malał ze wzrostem temperatury. To oznacza, że nie można oczekiwać wzrostu naprężenia ścinającego dla wyższej temperatury, nawet w obecności pola elektrycznego. Dlatego konieczna jest regulacja temperatury cieczy w odpowiednim zakresie, w celu utrzymania kontroli np. nad stanem sprzęgła ER w którym taka ciecz byłaby zastosowana [53].

Homogeniczne ciecze ciekłokrystaliczne charakteryzują się anizotropią szeregu właściwości. W polu elektrycznym ulegają polaryzacji. Pierwsze badania cieczy elektroreologicznych obejmujące niskocząsteczkowe ciekłe kryształy były zrealizowane na początku lat 70. Zaobserwowano, iż wzrost lepkości pod wpływem pola elektrycznego jest niewielki, zaledwie  $2 \div 3$  krotny [54,55]. Spowodowane jest to słabym oddziaływaniem między poszczególnymi domenami ciekłokrystalicznymi, mimo że same domeny orientują się w polu elektrycznym. Stwierdzono, że powiązanie wielu grup mezogenicznych, które występują w polimerowych ciekłych kryształach, może spowodować wzrost oddziaływań pomiędzy tymi grupami, a co za tym idzie może prowadzić do większego wzrostu lepkości w polu elektrycznym [56,57]. W literaturze możemy znaleźć przykłady zastosowania dwóch zespołów polimerowych ciekłych kryształów (LCP). Pierwszą grupą są LCP z elementami mezogenicznymi w łańcuchu głównym. Drugą grupę stanowią LCP z giętkimi polimerowymi łańcuchami połączonymi z bocznymi sztywnymi ugrupowaniami mezogenicznymi [58]. Zachowanie ciekłych kryształów w polu elektrycznym może być jednak bardzo zróżnicowane, w zależności od tego w jakiej fazie anizotropowej znajdują się [59].

Badania przeprowadzone przez Fukuyamę i Negitę wykazały, że nawet pomimo ujemnej wartości anizotropii dielektrycznej ferroelektryczne ciekłe kryształy wykazują efekt elektroreologiczny w niektórych fazach ciekłokrystalicznych. Badania wykazały równocześnie, że przyrosty lepkości są bardzo małe i dlatego ferroelektryki nie znajdują szerszego zastosowania [60, 61].

Z badań przeprowadzonych przez Negitę z niskocząsteczkowymi ciekłymi kryształami wynika, że efekt ER w tych układach jest bardziej zależny od szybkości ścinania niż w cieczach heterogenicznych [62]. Dodatkowo, wg Negity przy niskich szybkościach ścinania homogeniczne ciecze wykazują mniejsze zmiany naprężenia ścinającego, niż przy jego wyższych wartościach, ponieważ siły elektrostatyczne pola elektrycznego przezwyciężają działanie sił ścinających, co powoduje zagęszczenie w wyniku ścinania.

Jednym z silniejszych impulsów powodującym zainteresowanie się homogenicznymi cieczami elektroreologicznymi były badania przeprowadzone przez Yang i Shine. Zauważyli oni ponad dwudziestosześciokrotny wzrost lepkości układu pod wpływem pola elektrycznego dla liotropowego polimerowego ciekłego kryształu (LCP) [63]. Jednak implementację i stosowalność tych cieczy ER znacząco utrudnia obecność wody (m.in. poprzez zwiększenie poboru prądu płynącego przez układ w trakcie pracy).

Kolejne substancje z rodziny cieczy homogenicznych to emulsje elektroreologiczne. Jednym z pierwszych kroków nad badaniem tych cieczy był eksperyment przeprowadzony w połowie lat 90. XX wieku przez Inoue i Maniwa [64-67]. Badania były przeprowadzone z zastosowaniem termotropowych polimerowych ciekłych kryształów zawierających, jako łańcuch główny polisiloksan (składający się z 30 ugrupowań Si-0). Porównano, jaki wpływ na aktywność ER ma podłączenie do łańcucha polisiloksanu grupy mezogenicznej, którą stanowił fenyloester kwasu 4-cyjanobenzoesowego. Grupę terminalną wprowadzoną do łańcucha głównego stanowiła grupa ciekłokrystaliczna.

Inoue i Maniwa zakładali na podstawie teoretycznych rozważań i przeprowadzonych eksperymentów z niskocząsteczkowymi ciekłymi kryształami, że w wyniku połączenia giętkimi łańcuchami grup mezogenicznych będzie można zauważyć pod wpływem pola elektrycznego znaczny wzrost lepkości w takich układach.

Badania wykazały jednak, że efekt elektroreologiczny w termotropowych LCP zmienia się tylko nieznacznie bądź wcale wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego, podobnie jak i lepkość układu bez pola elektrycznego (rys. 15).



Rys. 15. Krzywe płynięcia polisiloksanu (30 atomów Si w łańcuchu) połączonego z grupą mezogeniczną alifatycznymi odcinkami o różnej długości (S = 3, 5 i 11 atomów węgla), symbole puste 0 [V/mm]; symbole zapełnione 2 [kV/mm] [66]

Okazało się, że przykładane pole elektryczne tylko nieznacznie powoduje reakcje układu. Przyczyny tej sytuacji należy upatrywać najprawdopodobniej w obecności mało elastycznych sztywnych grup mezogenicznych oraz niemożliwości ich orientacji przy tak dużej lepkości wyjściowej układu bez pola elektrycznego [68].

Prowadzone badania przez Inoue wykazały, że istnieje kilka czynników, które wpływają na wzrost efektu ER w układach ciekłokrystalicznych m.in. zwiększenie ilości grup mezogenicznych, stopnia polimeryzacji głównego łańcucha oraz długości alifatycznego łącznika. Z kolei dochodzi jednocześnie do zmniejszenia mieszalności LCP z PDMS, co przekłada się na separację faz i efekt ER powyżej 40<sup>o</sup>C staje się niestabilny [68,69].

Dotychczasowe badania dotyczące emulsji elektroreologicznych pozwoliły Inoue i współpracownikom [70,71] postawić hipotezę, że zasadniczą zaletą tych układów jest występowanie efektu ER w fazie izotropowej LCP. Na tej podstawie stwierdzili oni, że wzrost lepkości układu pod wpływem pola elektrycznego nie jest tylko wynikiem orientacji molekuł, lecz jest on powodowany zmianami układu. Zmiany te w zależności od struktury ciekłokrystalicznego polisiloksanu warunkują różne zachowanie elektroreologiczne emulsji, dlatego też wyróżniono dodatkowo jeszcze dwie podgrupy określone, jako typ A i typ B. Strukturę LCP przedstawiono na rysunku 16. [70].



Rys. 16. Wzór chemiczny ciekłokrystalicznego polisiloksanu typu A i B [70]

W przypadku grupy A matrycę stanowił olej silikonowy, natomiast fazę zdyspergowaną tworzy polimerowy ciekły kryształ (rys. 16). Dla mieszanin typu B sytuacja jest odwrotna, fazą ciekłą jest polimerowy ciekły kryształ, a fazą rozproszoną PDMS (rys. 16). Cechą wspólną w obu rodzajach mieszanin jest tworzenie się dyspersji kropli wielkości mikrometrów w matrycy.



Rys. 17 (a,b,c). Schemat mechanizmu ER w mieszaninach typu A [71]

Różny stopień mieszalności pomiędzy fazą LCP a PDMS powoduje różne zachowanie morfologiczne układów. Z rozważań teoretycznych wynika, że pod nieobecność pola elektrycznego polimer o większej lepkości jest rozproszony w postaci kropel w matrycy o mniejszej lepkości. Pole elektryczne powoduje wydłużenie się kropli, łączenie ich i układanie w łańcuchy między elektrodami. Wydłużanie się kropli z punktu widzenia nauki jest bardzo istotne ze względu na różne tempo wzrostu lepkości pod wpływem pola elektrycznego. Z rys. 17a wynika, że lepkość pozorna układu jest mała, spowodowane to jest brakiem pola elektrycznego i występowanie jedynie sił ścinających. Siły ścinające wydłużają krople, które nadal poruszają się swobodnie w układzie. Uruchomienie pola elektrycznego skutkuje dalszym wydłużaniem się kropel, łączeniem się ich w łańcuchy i orientacja zgodnie z kierunkiem linii sił pola elektrycznego (rys. 17b). Efektem dalszego, silniejszego oddziaływania naprężeń stycznych i pola elektrycznego może być inwersja faz w układzie, krople polimerowe ciekłego kryształu pełnią funkcję fazy ciągłej. Sytuacja ta przedstawiona jest na rysunku 17c. Jednocześnie PDMS przekształca się w krople tworzące fazę rozproszoną. Inni naukowcy wyróżnili występowanie trzech struktur w trakcie zachodzącego procesu ER, tj. poddawania układu typu A działaniu pola elektrycznego i sił ścinania- rys. 18. [72].



Rys. 18 (a,b,c,d). Diagram fazowy - szybkość ścinania - natężenie pola elektrycznego, przedstawiający symulację zachowania emulsji typu A w trakcie pomiarów elektroreologicznych [72]

Na rysunku 18. wyróżniono 3 struktury. Struktura N charakteryzuje się wąskim zakresem naprężenia ścinającego, bez przepływu i tworzą ją krople LCP zdyspergowane w oleju. Pod wpływem sił krople wydłużają się, łączą w łańcuchy i układają się zgodnie z kierunkiem działania sił pola elektrycznego. Według autorów [72] przy wzroście natężenia pola elektrycznego i przy stałej szybkości ścinania struktura N przechodzi w strukturę A. Przy zachowaniu wysokiego natężenia pola elektrycznego i wzroście szybkości ścinania dojdzie do sytuacji, w której krople LCP będą umieszczone w kroplach PDMS (rys. 18b). Przy dalszym wzroście szybkości ścinania może dojść do inwersji faz (krople PDMS zawieszone są w ciekłokrystalicznej matrycy (rys. 18a). Różne siły oddziaływania powodują, że dwa
układy różnią się wartością lepkości, struktura, w której matrycę stanowi olej silikonowy ma znacznie niższą lepkość, niż struktura, w którym tę matrycę stanowił ciekłokrystaliczny polisiloksan, dodatkowo, zbyt duża szybkość ścinania powoduje, iż łańcuchy LCP powstające między elektrodami są zrywane. Manipulując wartościami sił pola elektrycznego i szybkością ścinania wyodrębnić można strukturę B. Charakteryzuje się ona możliwością powrotu do dyspersji LCP w PDMS (rys. 18c). Alternatywą jest tworzenie przez olej silikonowy warstw równoległych do elektrod (rys. 18d) [72].



Rys. 19 (a,b,c). Schemat mechanizmu ER w mieszaninach typu B [73]

Na rysunku 19. przedstawiono drugą grupę mieszanin typu B (rys. 16.), w której siły ścinające są głównym motorem tworzenia warstewek oleju silikonowego (rys. 19b), które narastają proporcjonalnie do siły ścinającej. Powstawanie kolejnych warstw niesie za sobą spadek lepkości badanego układu. Podłączenie pola elektrycznego skutkuje niestabilnością warstewek, co prowadzi do ich zniszczenia i wzrostu lepkości układu [70-74].

Opisane badania wykazały, że wzrost lepkości mieszanin jest dwukrotnie wyższy dla grupy A, ponadto zaobserwowano dwustopniową odpowiedź układu na pole elektryczne. Pierwszy etap jest szybki, rzędu 100 ms i według autorów jest on odpowiedzialny za proces wydłużania się i łączenia kropli. Drugi etap jest już znacznie wolniejszy, rzędu 5 sekund i według badaczy odpowiada procesowi inwersji faz. Dodatkową wadą mieszanin typu B jest większa wrażliwość temperaturowa oraz szybsza reakcja układu, rzędu milisekund. Różnica w przewodności i przenikalności elektrycznej między polimerowym ciekłym kryształem a olejem silikonowym jest według tych autorów jedynym koniecznym warunkiem do występowania efektu elektroreologicznego [75].

Reasumując, można stwierdzić, że wiedza na temat cieczy homogenicznych jest niewielka i jeszcze wiele jest do odkrycia. Ponadto prace dotyczące ciekłokrystalicznych polisiloksanów pochodzą głównie z jednego ośrodka, a ich autorami niemal wyłącznie

są wymienieni wcześniej Inoue i Maniwa. Brak jest wiarygodnych wyników badań cieczy homogenicznych zrealizowanych w innych ośrodkach badawczych.

## 1.3. Metody i warunki realizacji badań właściwości cieczy elektroreologicznych

Ocena właściwości elektroreologicznych cieczy polega na sporządzeniu ich charakterystyk reologicznych podczas działania zewnętrznego pola elektrycznego o określonej wartości natężenia. Charakterystyki te mogą dotyczyć różnych cech cieczy (lepkoplastyczność, lepkosprężystość, lepkość – tab. 1 i 2) i wykonywane są w różny sposób (różnymi reometrami). Najbardziej przydatne i najczęściej stosowane są metody pomiarowe pozwalające na otrzymanie krzywych płynięcia  $\tau=f(\dot{\gamma})$  (rys. 10), w warunkach ścinania w polu elektrycznym [1,7,8].

Wszystkie reometry można w zasadzie podzielić na dwa podstawowe rodzaje, tj.:

- ciśnieniowe, w których ścinanie cieczy jest wynikiem przepływu w kanale, wywołanego różnicą ciśnień;
- rotacyjne, w których ścinanie cieczy jest wynikiem przepływu "wleczonego" (przez element obrotowy).

Kanały pomiarowe reometrów ciśnieniowych mogą mieć różne przekroje: a) kołowy (reometry kapilarne), b) pierścieniowy, lub c) prostokątny. Natomiast w reometrach rotacyjnych szczelina jest tworzona między: 1) cylindrami, 2) równoległymi płytkami (tarczami), lub 3) między stożkiem i płytką (tarczką płaską). Jeden z elementów reometru rotacyjnego wiruje a drugi jest nieruchomy.

Parametry przepływu cieczy w kanałach pomiarowych lub szczelinach reometrów oraz warunki pomiarów powinny być tak dobrane, aby przepływ był ustalony, laminarny i izotermiczny. Konstrukcja reometru przeznaczonego do badania cieczy ER powinna zapewnić jednorodne pole elektryczne w całym kanale (szczelinie). W reometrach ciśnieniowych dokonuje się pomiarów dwóch wielkości, tj. spadku ciśnienia  $\Delta p$  oraz natężenia przepływu cieczy Q. Następnie z wartości  $\Delta p$  oblicza się naprężenie styczne  $\tau$ , a z wartości Q oblicza się szybkość ścinania  $\dot{\gamma}$  [1,7,8]. W reometrach rotacyjnych dokonuje się m.in. pomiarów momentu obrotowego M oraz prędkości kątowej  $\omega$  i na ich podstawie oblicza się odpowiednio naprężenie styczne  $\tau$  oraz szybkość ścinania  $\dot{\gamma}$  [8]. Zarówno w reometrach ciśnieniowych, jak i rotacyjnych do sporządzania krzywych płynięcia mogą być wykorzystane bezpośrednio zależności  $\Delta p=f(Q)$  oraz M=f( $\omega$ ) sporządzane na podstawie bezpośrednich pomiarów. Pomiary te mogą być realizowane na dwa sposoby [7,8]:

- 1. mierzyć Q lub  $\omega$  aby ustalić odpowiednio  $\Delta p$  lub M;
- 2. mierzyć  $\Delta p$  lub M aby ustalić odpowiednio Q lub  $\omega$ .

Przy sporządzaniu krzywych płynięcia cieczy elektroreologicznych częściej stosowany jest drugi sposób, tzn. mierzona jest zmiana Δp lub M spowodowana działaniem zmieniającego się natężenia zewnętrznego pola elektrycznego. Teoretyczne podstawy sporządzania krzywych płynięcia, w tym także cieczy ER, są dobrze opisane w wielu pracach m.in. [1,7,8,47].

Krzywe płynięcia cieczy ER otrzymuje się na podstawie wyników pomiarów przeliczonych w oparciu o wzory, które zostały wyprowadzone przy pewnych założeniach [1,7,8,47]. Jednak w trakcie pomiarów nie wszystkie założenia mogą być spełniane. Najistotniejsze znaczenie mają w tym przypadku tak zwane efekty końcowe [8].

W przypadku reometrów ciśnieniowych na początku i na końcu kanału powstają obszary: wlotowy i wylotowy, w których przepływ laminarny nie jest w pełni uformowany, co powoduje, że gradient ciśnienia nie jest stały wzdłuż osi kanału. W celu ograniczenia błędów powstałych z tego powodu pomiary przepływów różnych cieczy technicznych wykonuje się kapilarami o rożnych długościach i średnicach, a do wzorów wprowadza się skorygowane wartości ciśnienia  $\Delta p$  [7,8,47]. Dla kapilar o stosunku promienia otworu do długości kapilary L/R > 30 efekty końcowe są pomijalne.

W zależności od konstrukcji reometru ciśnieniowego mogą również wystąpić trudności związane z zapewnieniem jednorodnego pola elektrycznego w całym kanale. W kanałach o przekroju kołowym nie można uzyskać pola elektrycznego o stałym natężeniu, gdyż wraz z oddalaniem się przekroju poprzecznego od pionowej osi symetrii kanału zmienia się zarówno grubość warstwy cieczy ER będącej pod wpływem działania pola, jak i wysokość szczeliny. Z tego powodu reometry ciśnieniowe do badania cieczy ER powinny mieć kanały o przekroju prostokątnym, w którym natężenie pola elektrycznego w poprzek kanału jest stałe.

W reometrach rotacyjnych o współosiowych cylindrach efekt końcowy jest związany z występowaniem dna w cylindrze zewnętrznym, w którym znajduje się ciecz, gdyż zgodnie z założeniem tarcie cieczy znajdującej się poniżej wewnętrznego cylindra jest pominięte [8]. Istnienie dna można uwzględnić we wzorach obliczeniowych traktując rzeczywisty reometr o współosiowych cylindrach jako połączenie reometru o współosiowych cylindrach bez dna i reometru rotacyjnego płytka-płytka lub płytka-stożek. Można też uwzględnić poprawki wyznaczone na podstawie badań cieczy newtonowskiej o znanej lepkości lub badań przy rożnych poziomach napełnienia reometru cieczą [7,8,47]. Reometr o współosiowych cylindrach może być tak skonstruowany, że pole elektryczne nie obejmuje dna reometru i ma wtedy pomijalny wpływ na efekt końcowy. Ponadto, na wynik pomiaru mają wpływ: jednorodność mieszaniny, rodzaj przepływu i czas przebywania cieczy w polu elektrycznym. Większość cieczy ER dostępnych komercyjnie, jak wynika z poprzedniej analizy (rozdz. 1.3.1 i 1.3.2) to mieszaniny. Występujące w nich cząstki stałe, mimo dodatków antysedymentacyjnych, przemieszczają się podczas przepływu, pod wpływem oddziaływań zewnętrznych (siły odśrodkowej, grawitacji, bezwładności) lub sił wynikających z różnicy naprężeń stycznych wzdłuż wysokości kanału lub szczeliny. W zależności od składu mieszaniny i rodzaju przepływu cząstki mogą przesuwać się do środka lub do ścianek kanału (szczeliny) powodując zagęszczenie mieszaniny w tych miejscach [7,8]. W efekcie mogą pojawić się obszary, w których naprężenie styczne w cieczy ER jest inne niż dla przepływu laminarnego, co może powodować zmiany natężenia przepływu cieczy i zmiany naprężenia stycznego przy ściance.

Pogorszenie warunków przepływu cieczy w reometrze może nastąpić wraz ze wzrostem prędkości przepływu. W efekcie może wystąpić zanik przepływu laminarnego, a zatem nie spełnienie założeń przyjętych przy wyprowadzaniu wzorów pozwalających na sporządzenie krzywych płynięcia cieczy ER [8]. Warunki przepływu dla cieczy newtonowskiej ocenia się na podstawie wartości liczby Reynoldsa obliczanej ze wzoru:

$$\operatorname{Re}_{\eta}^{\underline{\rho}} \cdot v_{\operatorname{sr}} \cdot D \quad , \tag{17}$$

gdzie: ρ- gęstość cieczy, [kg/m<sup>3</sup>];

η- lepkość dynamiczna cieczy, [Pa·s];

vśr- średnia prędkość przepływu cieczy w szczelinie, [m/s];

D- średnica hydrauliczna (dla przekroju kołowego D=2R [m], dla niekołowego D=2S/O, gdzie S-pole powierzchni przekroju kanału [m<sup>2</sup>] i O-obwód przekroju kanału obmywany przez ciecz, [m].

Przepływ jest laminarny, gdy liczba Reynoldsa określająca ten przepływ jest mniejsza od jej charakterystycznej, dla określonego przekroju przepływu, wartości nazywanej krytyczną wartością liczby Reynoldsa (Re<Re<sub>KR</sub>). Wyniki licznych badań wykazują [1,7,8,47], że dla cieczy nienewtonowskiej wartość Re<sub>KR</sub> jest taka sama lub nieznacznie większa od wartości dla cieczy newtonowskiej. Dlatego najczęściej przyjmuje się, że wartość liczby Re<sub>KR</sub> nie zależy od rodzaju cieczy. W przypadku cieczy ER, ze względu na duże wartości η, małe prędkości przepływu v<sub>śr</sub> oraz małą średnicę hydrauliczną D kanału, w którym płynie ciecz, wynikającą z konieczności zapewnienia dużego natężenia pola elektrycznego, warunki przepływu laminarnego są zazwyczaj spełnione. Jednak przy bardzo dużych prędkościach przepływu, np. w reometrze rotacyjnym o współosiowych cylindrach, mogą pojawić się

zakłócenia przepływu laminarnego w postaci wirów, zwanych wirami Taylora [7]. Wiry takie są powodowane siłą odśrodkową działającą na ciecz wprawioną w ruch obrotowy przez wirujący cylinder. Dlatego pomiary należy realizować przy umiarkowanych dobranych prędkościach kątowych ruchomego cylindra reometru.

W celu uzyskania zbliżonych do izotermicznych warunków przepływu cieczy ER reometry mogą być wyposażone w układ chłodzenia utrzymujący średnią temperaturę cieczy na stałym poziomie. W takich reometrach czujnik temperatury powinien być umieszczony w środku szczeliny lub kanału i w połowie jego długości. Ponieważ w reometrach do badania cieczy ER stosuje się szczeliny i kanały o bardzo małych rozmiarach (aby uzyskać duże natężenie pola elektrycznego), więc ewentualne przyrosty temperatury cieczy są nieznaczne i następują bardzo wolno. W zasadzie wystarczy wykonywać badania bez zbędnej zwłoki i szybko, aby uznać, że pomiar zrealizowano w warunkach bardzo zbliżonych do izotermicznych.

Istotne znaczenie ma czas przebywania cieczy ER w polu elektrycznym. Ciecz może być ciągle pod działaniem pola elektrycznego lub przebywać chwilowo w tym polu. Pierwszy przypadek dotyczy reometrów rotacyjnych, a drugi reometrów ciśnieniowych. W pierwszym przypadku niewielka ilość cieczy ER znajduje się w naczyniu (w cylindrze zewnętrznym reometru) i poddana jest ciągłemu działaniu pola elektrycznego podczas badania. W drugim przypadku przy znacznej prędkości przepływu cieczy kanałem reometru ciśnieniowego, czas oddziaływania pola elektrycznego na ciecz może być zbyt krótki, aby wywołać w niej efekt ER, tzn. wytworzyć struktury przestrzenne cząstek stałych (łańcuchy ustawione wzdłuż linii działania pola elektrycznego).

Badania właściwości elektroreologicznych cieczy mają w dużej mierze losowy charakter [8]. Teoretycznie do sporządzenia krzywych płynięcia cieczy wystarczy liczba pomiarów równa liczbie parametrów występujących w modelu reologicznym cieczy, jednak krzywe płynięcia przeznaczone do zastosowań praktycznych powinny być sporządzone w oparciu o uśrednione wartości otrzymane z wielu pomiarów wykonanych w zakresach  $\dot{\gamma}$  oraz  $\tau$  takich jak występują w urządzeniach, w których badana ciecz ma być stosowana. Wynika to z następujących powodów [8]:

 rzeczywiste ciecze ER, ze względu na ich złożoną budowę i różnorodny skład chemiczny mogą wykazywać różne właściwości reologiczne, w różnych zakresach pomiarowych;

- proces tworzenia struktur przestrzennych decydujący o naprężeniu stycznym w cieczy ma charakter losowy, to też nawet w takich samych warunkach badań otrzymane wartości mierzonych wielkości mogą być różne;
- rzeczywisty przepływ może odbiegać od założonego, co powoduje, że warunki badań mogą zmieniać się w czasie.

Podczas obliczania parametrów modeli płynięcia cieczy na podstawie punktów otrzymanych z pomiarów uzyskuje się dla każdych "i – tych" punktów, różne wartości parametrów, nawet pomimo uśrednienia tych punktów. Rozwiązaniem może być w tym przypadku uśrednienie tak obliczonych parametrów [8].

W większości przypadków ciecze ER były dotychczas badane na urządzeniach (reometrach) specjalnie skonstruowanych i zbudowanych w poszczególnych ośrodkach naukowo-badawczych, do oceny właściwości elektroreologicznych wybranych (opracowanych) cieczy heterogenicznych o konkretnym przeznaczeniu. Konstrukcja takich urządzeń jest bardzo różna. Ogólną budowę i zasadę działania takich wiskozymetrów oraz urządzeń, w których znalazły zastosowanie zbadane ciecze ER, opisano m.in. w pracach [1,7,8,47]. Sa to wiskozymetry nienormatywne. Jak dotychczas brak jest metody oceny charakterystyk płynięcia cieczy  $\tau = f(\dot{\gamma})$  za pomocą znormalizowanego wiskozymetru, według konkretnej, przyjętej powszechnie normy. Wydaje się, że bardzo korzystne byłoby badanie właściwości elektroreologicznych cieczy smarujących (obok ich właściwości tribologicznych) reometrem znormalizowanym, powszechnie używanym do pomiaru lepkości dynamicznej cieczy przy różnych szybkościach ścinania. Podstawowym warunkiem zastosowania takiego reometru w badaniach cieczy ER jest możliwość oddziaływania na nią zewnętrznym polem elektrycznym, przy zachowaniu bez zmian pozostałych funkcji i przeznaczenia tego reometru.

# 2. CHARAKTERYSTYKA CIECZY JONOWYCH

## 2.1. Informacje ogólne o cieczach jonowych

Na przestrzeni lat kształtowały się różnorakie definicje cieczy jonowych. Wynikało to bowiem ze wzrostu zainteresowania tymi cieczami i odkrywania ich nowych właściwości i zastosowań. W różnych przeglądach literatury ostatnio stosuje się, jako obowiązującą definicję określającą ciecze jonowe następujące określenie: "ciecze jonowe to wszystkie substancje ciekłe składające się wyłącznie z jonów (kationów i anionów), których temperatura topnienia jest mniejsza od 100<sup>0</sup>C". Zalicza się do nich również stopione sole. Uściślenie

definicji wiąże się z występowaniem w cieczach jonowych silnych oddziaływań jon-jon poniżej granicy wrzenia wody, co różni je od zwykłych stopionych soli. Dla cieczy jonowych, których temperatura topnienia jest niższa od temperatury otoczenia używa się terminu: niskotemperaturowe ("pokojowe") ciecze jonowe (ang. *Room Temperature Ionic Liquids-RTILs*),[76-78].

W temperaturze pokojowej większość cieczy jonowych jest bardzo podobna (z wyglądu) do wody, czyli są to przeźroczyste ciecze o zróżnicowanej lepkości.

Najczęściej wykorzystywane w badaniach ciecze jonowe powstają w wyniku kombinacji dużego organicznego kationu oraz nieorganicznego lub organicznego anionu.

Poniżej przedstawiono najbardziej rozpowszechnione aniony i kationy tworzące ciecze jonowe.

| Właściwości                  | Symbol   |
|------------------------------|--|
| Nierozpuszczalne w wodzie    | [PF6]<br>[Tf2N]<br>[Br1R2R3R4]                 |
| Słabo rozpuszczalne w wodzie | [BF4]<br>[TFMS]<br>[N(CN)2]                    |
| Rozpuszczalne w wodzie       | [CH3COO]<br>[CF3COO], [NO3]<br>[CI], [Br], [I] |

Tabela 7. Podstawowe aniony tworzące ciecze jonowe [79-81]

| Nazwa                                      | Wzór strukturalny  |
|--|--|
| 1 -aIkilo-3- metyloimidazoliowy<br>[CnMIM] | R1_N_R2  |
| N-alkilopirydyniowy<br>[CnPy]              | N-R  |
| N-alkilo-N-metylopiperydyniowy<br>[CnMpip] | R <sup>1</sup> N+<br>R <sup>2</sup>                                  |
| tetraalkiloamoniowy<br>[Nw,x,y,z]          | R <sup>1</sup><br>R <sup>1</sup><br>R <sup>4</sup><br>R <sup>3</sup> |
| tetralakilofosfoniowy<br>[Pw,x,y,z]        | $R^2$<br>$R^1 \xrightarrow{P^+}{R^4} R^3$                            |

Tabela 8. Podstawowe kationy tworzące ciecze jonowe [79-81]

Nieograniczone możliwości modyfikacji budowy kationu i anionu dostarczają współczesnej technologii dużą liczbę potencjalnych pochodnych o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych. Możliwość kombinacji kation-anion jest olbrzymia i ocenia się ją na 10<sup>18</sup> [79,81]. Wpływając na zmianę struktury kationu i dobierając odpowiedni anion można zmienić gęstość, lepkość i temperaturę topnienia. Właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych zależą od natury i rozmiaru kationu i anionu. Strukturalnymi wyznacznikami właściwości w budowie jonów są głównie symetria, gęstość ładunku, liczba atomów węgla w podstawniku alkilowym, obecność struktur rozgałęzionych oraz grup funkcyjnych. Z literatury wynika, że związki zawierające symetryczne kationy charakteryzują się wyższą temperaturą topnienia w porównaniu do związków zbudowanych z kationów asymetrycznych [79, 82].

Bardzo często wykorzystywaną metodą do wytwarzania cieczy jonowych jest reakcja tworzenia czwartorzędowej pochodnej aminy lub fosfiny. Podczas tej reakcji odpowiedni anion jest wprowadzony przez wymianę jonową. Reakcja musi przebiegać pod ścisłą i ciągłą kontrolą [79,83]. Ciecze jonowe można także otrzymywać podczas syntezy soli z substratów posiadających tylko wiązania kowalencyjne, w wyniku czego powstaje wiązanie jonowe.

Kolejna metoda polega na wymianie anionu w soli o charakterze organicznym przy wykorzystaniu kwasu Broensteda lub soli metalu. Ważne jest, aby otrzymywane ciecze jonowe charakteryzowały się wysoką czystością, ponieważ nie ma możliwości oczyszczania ich przez destylację. Taki proces wiąże się z utrudnieniami podczas procesu produkcji cieczy jonowych oraz z większymi kosztami.

Ciecze jonowe znalazły zastosowanie w:

- różnego rodzaju procesach chemicznych, w których ciecz jonowa pełni najczęściej funkcję rozpuszczalnika lub katalizatora;
- elektrochemicznym powlekaniu lub polerowaniu, gdzie ciecz jonowa jest po prostu elektrolitem;
- przetwórstwie materiałów, gdzie ciecz jonowa jest plastyfikatorem, dyspergatorem, detergentem lub surfaktantem;
- technologii separacji, w których ciecz jonowa pełni rolę medium ekstrakcyjnego lub zaporowego.

W niedalekiej przeszłości pojawiły się nowe możliwości zastosowań cieczy jonowych. Wynika to z unikatowej kombinacji ich właściwości fizycznych i chemicznych. Przykładem nowoczesnego użytkowania jest ich zastosowanie jako ciecze termalne do akumulacji ciepła lub jako ciekłe kryształy [83,93]. Pojawiły się też próby zastosowania cieczy jonowych w węzłach smarujących [85,86,91,92]. Szeroki zakres możliwości wykorzystania cieczy jonowych w różnych środowiskach i dziedzinach nauki jest potwierdzeniem zespołu unikatowych właściwości, które nie są jeszcze dostatecznie zbadane. Do podstawowych, najczęściej wymienianych w literaturze właściwości cieczy jonowych, które równocześnie mają bezpośredni wpływ na ich funkcjonowanie w systemach tribologicznych zaliczono:

- lepkość;
- gęstość;
- temperaturę topnienia
- właściwości elektrochemiczne;
- polarność.

Duża liczba niespotykanych jednocześnie właściwości cieczy jonowych budzi duże zainteresowanie naukowców. W dobie wyostrzonych przepisów w zakresie ochrony środowiska dodatkowym motorem zainteresowania jest ich bezkrytyczne zaliczenie do tzw.: "Zielonej Chemii" (*ang. Green Chemistry*). Wynika to z porównania z bardzo lotnymi rozpuszczalnikami węglowodorowymi, od których są bezpieczniejsze ze względu

na pomijalną lotność. Nie oznacza to jednak, że wszystkie ciecze jonowe są całkowicie nieszkodliwe dla środowiska naturalnego [86,91].

Przeprowadzone analizy pozwalają stwierdzić, że nie każda ciecz jonowa ma wszystkie możliwe właściwości wysoce korzystne. W różnych segmentach zastosowania cieczy jonowych niezbędne są różne ich właściwości. Ze względu na potrzeby tej dysertacji, szczególnie uwzględnić należy właściwości elektrochemiczne cieczy jonowych oraz ich polarność. Znaczącym problemem w podjęciu badań wdrożeniowych cieczy jonowych dostępnych na rynku jest często brak szczegółowych informacji o ich podstawowych właściwościach fizycznych i chemicznych.

### 2.2. Klasyfikacja cieczy jonowych

W przyjętej definicji cieczy jonowych podkreśla się ich jonową strukturę. Zazwyczaj dość duży kation organiczny o niesymetrycznej budowie uwarunkowanej długością podstawników alkilowych, występuje z mniejszym anionem o charakterze organicznym lub nieorganicznym. W literaturze nie spotyka się szczegółowego podziału cieczy jonowych, zazwyczaj przyjęty jest ogólny podział, którego wyznacznikiem jest dana właściwość.

Nazewnictwo cieczy zależy od rodzaju kationu czy też anionu, np. ciecze o anionach AlxCly nazywa się chloroaluminiowymi, pomimo iż występują w kombinacjach z różnymi kationami. Przyjęto również zastępcze nazwy dla niektórych cieczy jonowych o skomplikowanym wzorze sumarycznym, np. dla cieczy 1-etylo-3-metyloimidazolium chloru przyjęto oznaczenie ([EMIM]CI), gdzie "MIM" oznacza metyloimidazolium [86, 87].

Jedną z bardziej popularnych klasyfikacji cieczy jonowych jest podział ze względu na rodzaj kationu (rys. 20.) oraz jego budowę strukturalną (rys. 21). W budowie kationów najczęstszym podstawnikiem alkilowym (R') jest grupa metylowa lub etylowa, wymienia się również inne grupy o różnej długości łańcucha alkilowego R. W solach imidazoliowych występuje kation 1,3- dialkiloimidazoliowy (IM), zaś w solach pirydynowych oraz pirolidyniowych kation 1- alkilopirydyniowy ( $P_y$ ) [86-90].



Rys. 20. Klasy cieczy jonowych o charakterystycznych kationach [86, 89]



Rys. 21. Klasyfikacja cieczy jonowych na przykładzie cieczy imidazoliowych [86, 88]

Do anionów, które mogą wchodzić w skład cieczy jonowych zalicza się aniony nieorganiczne: [BF<sub>4</sub>]- [PF<sub>6</sub>]- [SbF<sub>6</sub>]- [ZnCI<sub>3</sub>]- [NO<sub>3</sub>]- [NO<sub>2</sub>]- [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]- [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)2N]- [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)3C]- [CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]- [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]- itp. oraz aniony organiczne: [CF<sub>3</sub>COO]- [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)2N]-, salicylany, mleczany itd. [86, 89].

Możliwość manipulacji poszczególnymi jonami jest doskonałym narzędziem do projektowania cieczy jonowych tak, aby z góry spełniały założone właściwości.

Dobór cieczy jonowych ze względu na konkretne przeznaczenie jest skomplikowanym procesem. Powodem są ciągle niewystarczające badania w tym zakresie lub też nieudzielanie informacji przez firmy pracujące nad danym zagadnieniem, ze względu na tajemnice służbowe.

# 2.3. Właściwości cieczy jonowych

Duże zróżnicowanie w doborze budowy cieczy jonowych otwiera szeroki wachlarz korzyści w uzyskaniu odpowiednich cech użytkowych, w zależności od zamysłu stosowania danej cieczy.

Niemalże nieograniczona liczba kombinacji jonów daje zatem teoretyczną możliwość uzyskania cieczy o ściśle określonych właściwościach. Realne staje się w przyszłości manipulowanie takimi właściwościami jak: lepkość, gęstość, temperatura topnienia, mieszalność z wodą i inne. Jednakże nie jest to sprawa prosta i badania w tym obszarze są na etapie początkowym. Pewne sukcesy w zakresie projektowania cieczy jonowych uzyskano w odniesieniu rozpuszczalników (TSILs – task specific ionic liquids) [91].

## Lepkość

Ciecze newtonowskie charakteryzują się stałą lepkością mimo zmiany działających na nie naprężeń ścinających. Ciecze nienewtonowskie zachowują się przeciwnie, pod wpływem

naprężeń ich lepkość się zmienia. Badania przeprowadzone nad cieczami jonowymi wykazują, że ich charakter jest newtonowski. Przedstawia się lepkość cieczy, jako lepkość absolutną, nazywaną w literaturze dynamiczną ( $\eta$ ), lub powiązaną z nią lepkość kinematyczną (v).

Jednostką lepkości dynamicznej jest Poise (P, Pascal·sekunda), a w praktyce stosuje się jednostkę 1000x mniejszą [mPa·s]=[cP].

Lepkość wszystkich cieczy zależy silnie od temperatury, a także od ciśnienia- szczególnie po przekroczeniu 25 MPa [6, 91]. Ciecze jonowe są bardziej lepkie aniżeli większość molekularnych rozpuszczalników organicznych. Lepkość cieczy jonowych w temperaturze pokojowej może wynosić od wartości małych, od ok. 10 cP (10 mPa·s), do wartości dużych znacznie przekraczających 500 cP (500 mPa·s).

Na lepkość cieczy jonowych znaczny wpływ ma ich budowa molekularna. Przy takiej samej budowie kationu i anionu, ciecze jonowe z większą liczbą atomów węgla w podstawniku alkilowym wykazują większą lepkość w wyniku wzrostu sił oddziaływań typu van der Waalsa.



Rys. 22. Zależność lepkości cieczy jonowych od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym [79, 92]

Z analizy dostępnej literatury wynika, że lepkość cieczy jonowych zależy od ich budowy i struktury chemicznej. Na podstawie wielu danych źródłowych stwierdzono [91, 93], że w przypadku cieczy niehalogenkowo-glinowych zawierających ten sam kation (np. cieczy na bazie imidazolu) i różne aniony, widać wyraźnie wpływ anionu na zmianę lepkości. Mianowicie, lepkość rośnie wraz z rozmiarem anionów. Stwierdzono ponadto, że spodziewany wzrost lepkości wraz z większym rozmiarem anionu może być zakłócony, co może być spowodowane w znacznej mierze wpływem innych właściwości anionu na lepkość, np. zdolności do łatwego formułowania wiązań wodorowych z kationem.

## Gęstość

Gęstość (masa właściwa) w przypadku cieczy jonowych nie jest wielkością, która sprawia wiele kłopotów w jej wyznaczeniu. Z danych literaturowych wynika, że gęstość cieczy jonowych może znacznie przekraczać wartość  $1g \cdot cm^{-3}$ , a nawet 2  $g \cdot cm^{-3}$ . Przykładowo ciecz imidazoliowa [BMIM]<sup>+</sup>[BF4]<sup>-</sup> ma gęstość 1,12  $g \cdot cm^{-3}$  w temperaturze 298 K, a sulfonowa [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>[Al<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>]<sup>-</sup> ma gęstość 2,4  $g \cdot cm^{-3}$ [91, 93].

Gęstość cieczy jonowych nie zmienia się znacząco w funkcji temperatury. Przykładem może być nieduży skok gęstości o 0,03% przy zmianie temperatury o 5<sup>o</sup>C z 25<sup>o</sup>C do 30<sup>o</sup>C mieszaniny 50%/50% molowej cieczy [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub>. Nieznaczny, choć o wiele większy wpływ na zmianę gęstości ma zawartość wody w cieczy jonowej np. w [BMIM][BF<sub>4</sub>] 20% udział wody wywołał spadek gęstości tej cieczy o 4% [86, 94].

## Temperatura topnienia

Niskotemperaturowe związki jonowe (RTIL) mogą mieć bardzo szeroki zakres temperatury występowania w fazie ciekłej. Zakres ten przyjmuje wartości w granicach 300÷400deg (dla wody zakres ten równa się 100 deg, tj. od temperatury topnienia lodu- 0<sup>0</sup>C do temperatury wrzenia wody- 100<sup>0</sup>C). Temperatury te są wyznacznikiem granic stosowalności danej cieczy. Minimalną granicą jest temperatura topnienia soli (zestalenia cieczy), górną granicą jest temperatura wrzenia (rozkładu) cieczy.

Temperatura topnienia zależy od wielu czynników. Do podstawowych można zaliczyć:

- budowę cieczy jonowej;
- asymetrię jonów;
- wielkość kationów i anionów

Im większe są jony i większa ich niesymetryczność, tym temperatura topnienia maleje. Powodem tego zjawiska jest proces nieukładania się regularnie jonów i niewystępowania silnego upakowania.

Z powodu charakterystycznej niesymetrycznej budowy niskotemperaturowe związki jonowe są cieczami w temperaturze pokojowej, a nawet w temperaturze ujemnej, podczas gdy typowe sole topią się dopiero w bardzo wysokiej temperaturze np. chlorek sodu NaCl topi się w temp. 801°C. Jeśli porównać strukturę tej soli, zbudowanej z dodatnich kationów Na<sup>+</sup> i ujemnych anionów Cl<sup>-</sup>, to widać z tego porównania, że niskotemperaturowy charakter cieczy jonowych jest wynikiem dużo gorszej symetrii struktury w porównaniu z typową solą nieorganiczną.



Rys. 23. Porównanie struktury soli nieorganicznej ze strukturą RTIL [86,93]

Stabilność strukturalna niskotemperaturowych cieczy jonowych w dużym zakresie temperatur powoduje, że ciecze te coraz częściej wykorzystywane są w przemyśle. Ostatnio przeprowadzono, z pozytywnym skutkiem, w różnych ośrodkach naukowych szereg badań, których celem było wykazanie możliwości zastosowania cieczy jonowych jako samodzielnych substancji smarujących lub jako dodatków poprawiających właściwości smarnościowe olejów przemysłowych [76,77,84-86,93].

## Właściwości elektrochemiczne

W początkach historii cieczy jonowych stosowane były one głównie, jako elektrolity (sole elektrochemiczne) służące m.in. do depozycji różnych powłok metalicznych. Jednym z pierwszych praktycznych zastosowań tego typu była elektrodepozycja aluminium [76, 91, 93]. W aspekcie tribologicznym technika ta może znajdować zastosowanie w tworzeniu tribologicznych warstw powierzchniowych odpornych na zużycie [91, 95].

Jonowe ciecze posiadają różnorodność właściwości, które czynią je pożądanymi, jako rozpuszczalniki do badań elektrochemicznych. Wśród tych właściwości wymienia się [87, 88, 91, 93]:

- szerokie "okno elektrochemiczne" wielu cieczy jonowych (zakres stałego potencjału elektrochemicznego); rozpiętość tego okna jest podstawowym parametrem określającym przydatność soli w badaniach elektrochemicznych;
- możliwość transportu masy dzięki wysokiej konduktywności niektórych cieczy jonowych (przewodność elektryczna właściwa);
- szeroki zakres temperatury dla stanu ciekłego większości cieczy jonowych;
- możliwość występowania w różnorodnych nieorganicznych, organicznych i metaloorganicznych rodzajach.

Zakres stałego potencjału elektrochemicznego jest parametrem, który odzwierciedla stabilność elektrochemiczną danego elektrolitu w przedziale potencjału, w którym nie następują reakcje utleniania oraz redukcji. Uzyskuje się wtedy równowagę elektrochemiczną. Mówi się, że elektrolit jest elektrochemicznie obojętny. "Okno elektrochemiczne" ma duże znaczenie dla cieczy jonowych, decyduje bowiem o odporności kationu na redukcję i anionu na utlenianie [86, 93].

Na rys. 24. pokazano przykład takiego okna elektrochemicznego określonego dwoma metodami.



Rys. 24. Okno elektrochemiczne mieszaniny dwóch soli [BMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N] w stosunku 76÷24% [mol] określone z użyciem elektrody roboczej z zeszklonego węgla – GC (ang. Glassy carbon)oraz z platyny (Pt) [86,93]

Jak widać na rys.24. stabilność prądowa dla zakresu stałego potencjału elektrochemicznego wahała się w granicach 0,1 mA·cm<sup>-2</sup> przy zakresie potencjału 4,7 V dla obu elektrod. Elektrodą referencyjną w tym badaniu było srebro zanurzone w roztworze 0,1 M AgBF<sub>4</sub> w [EMIM][BF<sub>4</sub>] w komorze oddzielonej stopionym szkliwem Vicor. Elektroda pomocnicza była wykonana z grafitu. Nie obserwuje się zakłóceń stabilności elektrochemicznej podczas badania elektrodą zeszklonego węgla (linia przerywana), dla elektrody platynowej (linia ciągła) występują procesy elektrochemiczne przed osiągnięciem potencjałów granicznych. Ta różnica może być spowodowana domieszkami protonowymi [86, 93,98].

Obok potencjału "okna elektrochemicznego" drugą, bardzo ważną właściwością cieczy jonowej, określającą jej przydatność elektrochemiczną, jest konduktywność tzn. przewodność właściwa. Konduktywność elektrolitów jest miarą obecności i mobilności nośników ładunku. Na powierzchni wielu cieczy jonowych można spodziewać się występowania bardzo wysokiej konduktywności, ponieważ są one kompozycją jonów. Jednak nie jest to prawidłowość. Jako gatunek ciecze jonowe mają stosunkowo dobrą przewodność jonową, porównywalną do najlepszych niezawodnionych systemów rozpuszczalnik/elektrolit, tzn. ok. 10 mS·cm<sup>-1</sup> [91, 93]. Generalnie są one jednak znacznie mniej przewodzące aniżeli stężone wodne elektrolity. Mniejsza przewodność cieczy jonowych, może być przypisana m.in. zmniejszonej mobilności jonów tworzących ciecz, spowodowanej ich dużymi rozmiarami.

Mimo różnych właściwości elektrochemicznych nieodzownym jest spełnienie wspólnych dla nich wszystkich parametrów badawczych, takich jak: absorpcja wilgoci, atmosfera badawcza czy rodzaje elektrod. Pomiar konduktywności musi spełniać wszystkie te warunki. Zwyczajowo, pomiary elektrochemiczne i przygotowanie celki pomiarowej, wykonuje się w komorze rękawicowej wypełnionej obojętnym gazem (zazwyczaj argonem).

Konduktywność jonową przy pomiarach elektrochemicznych wyznacza się za pomocą zależności (18) [86,98]:

$$\sigma_i = \frac{l}{R_b S} \quad , \tag{18}$$

gdzie:

σ<sub>i</sub>- przewodnictwo właściwe (konduktywność); R<sub>b</sub>- rezystancja właściwa elektrody;
 l- odległość pomiędzy dwiema elektrodami; S- pole powierzchni elektrod.

Jest prawie niemożliwe dokładne zmierzenie odległości elektrod i pola ich powierzchni, co jest wartością niezmienną dla ogniwa pomiarowego. Wprowadza się więc stałą zastępując zależność 1/S, wyznaczoną za pomocą pomiarów konduktywności standardowego roztworu chlorku potasu. Jednostką opisującą konduktywność jest [S/cm] lub [mS/cm] (Simens na centymetr lub mili Simens na centymetr) [86,98].

### Polarność cieczy jonowych

Rozpuszczalnik posiadający zdolność rozpuszczenia i stabilizowania roztworów dipolowych lub naładowanych, określa się mianem rozpuszczalnika polarnego (biegunowego). Zgodnie z przedstawioną definicją ciecze jonowe są na ogół wysoce polarne [91,93]. Jednakże zasada ta nie ma zastosowania do bardzo wielu cieczy jonowych. Dodatkowo, możliwe jest istnienie niepolarnego zakresu ich funkcjonowania. Ten dualizm możliwości rozpuszczania i mieszania z różnymi substancjami jest jedną z unikatowych cech cieczy jonowych.

W rozdziale 1.2. wykazano, że fizyczną podstawą efektu elektroreologicznego jest zjawisko polaryzowalności elektrycznej. W polu elektrycznym dodatnio naładowane

protony w danej drobinie będą przyciągane przez elektrodę połączoną z ujemnym biegunem źródła prądu (katodą) natomiast elektroda przeciwna (anoda) przyciągać będzie ujemnie naładowane elektrony (w danej drobinie ładunki ujemne i dodatnie ulegną pewnemu przesunięciu w przeciwną stronę, w ten sposób pole elektryczne doprowadzi do powstania elektrycznego dipolu a ładunki dodatnie i ujemne można wtedy porównać do biegunów magnesu) [91].

Istnieje wiele metod oceny polarności. Do najbardziej powszechnego sposobu należy pomiar tzw. stałej dielektrycznej ( $\epsilon$ ). Wartość stałej  $\epsilon$  jest znana dla większości cieczy molekularnych i podawana w komercyjnych poradnikach. W układzie SI wymiar przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) to [F·m<sup>-1</sup>]. Spośród wszystkich ośrodków najmniejszą przenikalność elektryczną wykazuje próżnia ( $\epsilon_0$ =8,854188·10<sup>-12</sup> F·m<sup>-1</sup>). Przenikalność elektryczną różnych ośrodków określa się często w stosunku do próżni jako bezwymiarową wartość przenikalności względnej ( $\epsilon_r$ ) [91, 101].

Poniżej w tabeli 9 przedstawiono przykładowe wartości przenikalności elektrycznej [91, 101,103].

| Nazwa                             | (£r)   |
|-----------------------------------|--------|
| Próżnia                           | 1,0000 |
| Powietrze                         | 1,0006 |
| Woda w 0 <sup>0</sup> C           | 87,90  |
| Woda w 25 <sup>o</sup> C          | 78,38  |
| Woda w 100 <sup>o</sup> C         | 55,51  |
| $[EMIM]^+[OTf]^-$                 | 15,20  |
| $[EMIM]^+ [BF_4]^-$               | 12,80  |
| $[\text{HMIM}]^+ [\text{PF}_6]^-$ | 8,90   |
| $[BMIM]^+ [PF_6]^-$               | 11,40  |
| krzem                             | 11,68  |
| teflon                            | 2,1    |
| polietylen                        | 2,25   |
| polistyren                        | 2,55   |
| papier                            | 3,5    |
| dwusiarczek węgla                 | 2,6    |

Tabela 9. Przykładowe wartości przenikalności elektrycznej [91, 101,103]

## **3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI PROGRAMOWE**

Inteligentna ciecz elektroreologiczna to płyn o potencjale szerokich zastosowań w dziedzinach gospodarki takich jak np.: robotyka, mechanika, budownictwo, lotnictwo, motoryzacja, biocybernetyka, medycyna i inne. Ciecze ER mogą łatwo i w bardzo krótkim czasie zmieniać swoją lepkość pod wpływem pola elektrycznego. Posiadają zdolność do generowania pasywnych sił oporu wskutek radykalnego wzrostu naprężenia ścinającego w polu elektrycznym. Efekt ten uzyskiwany jest w sposób ciągły oraz odwracalny. Ciecze ER dzielimy na dwa typy: ciecze zawiesinowe (heterogeniczne) i jednorodne (homogeniczne). Ciecze dwufazowe (heterogeniczne) były badane przez długi czas i istnieje bardzo dużo publikacji na ich temat. Głównym problemem w cieczach heterogenicznych jest sedymentacja cząstek stałych (drobin). Odporność zawiesiny ER na sedymentację jest bardzo mała. Po wystąpieniu segregacji (sedymentacji) efekt ER jest nie osiągalny. Występuje też problem skupiania się lub krzepnięcia cząstek. Poczyniono wiele wysiłków w celu poprawienia właściwości antysedymentacyjnych, lecz jest to bariera do dziś niepokonana. Naukowcy wciąż poszukują cieczy, która mogłaby zastąpić niedoskonałą ciecz dwufazową. Rozwiązaniem tego problemu jest ciecz homogeniczna. W przeciwieństwie do cieczy heterogenicznych, bardzo mało jest publikacji i informacji na temat cieczy homogenicznych. Bezwodne ciecze homogeniczne mogłyby być stosowane w szerokim zakresie temperatur pracy układów mając lepsze właściwości niż te, które zawierają wodę. Czynnikami, które wpływają na efekt ER jest: natężenie pola elektrycznego, częstotliwość pola elektrycznego, przewodnictwo elektryczne, właściwości dielektryczne składników cieczy, stężenie objętościowe składnika aktywnego elektrycznie oraz temperatura. Poprzez łączenie różnych cieczy nośnikowych (cieczy izolujących) i dodatków o wysokiej stałej dielektrycznej, poszukiwana jest wysokowydajna, z silnym efektem ER, idealna ciecz homogeniczna, która zniweluje proces sedymentacji. Pozytywne efekty uzyskano stosując ciekłe kryształy o niskiej masie cząsteczkowej i polimery ciekłokrystaliczne. Wytworzona nawet została przez firmę Asahi Kasei (Japonia) taka ciecz homogeniczna. Jest to jednak odosobniony przykład. Dotychczas brak jest wyników badań dotyczących ewentualnego zastosowania cieczy jonowych w układach elektroreologicznych. Ciecze jonowe ze względu na swoje różnorodne i wyjątkowe właściwości są bardzo interesujące dla obszaru zwanego techniką smarowniczą. Prawdopodobnie, odpowiednio dobrana ciecz jonowa mogłaby pozwolić także na wytworzenie homogenicznej cieczy o właściwościach ER.

Po przeprowadzonej wnikliwej analizie literatury dotyczącej problemu stosowania cieczy elektroreologicznych w układach mechanicznych oraz metod i warunków realizacji badań w celu poprawienia oraz zastosowania nowych technologii eliminujących niepożądany proces sedymentacji zachodzący w heterogenicznych cieczach elektroreologicznych, należy kierować się przede wszystkim następującymi wnioskami programowymi określającymi kolejne etapy niezbędnych do zrealizowania, w ramach obecnej dysertacji, eksperymentalnych badań i analiz:

- Dokonać wyboru odpowiednich cieczy (olejów bazowych i cieczy jonowych jako dodatku), które mogą być zastosowane do uzyskania pożądanego efektu elektroreologicznego.
- 2. Określić podstawowe właściwości fizyko-chemiczne wybranych olejów i cieczy jonowych.
- Po przeprowadzonym wyborze cieczy przeprowadzić próby mieszalności tak, aby stosowane ciecze łączyły się w sposób trwały i nie zachodził w nich proces sedymentacji- wyselekcjonować mieszaniny przydatne.
- Wobec braku znormalizowanych urządzeń i braku dostępu do nielicznych urządzeń komercyjnych korzystne będzie skonstruowanie i uruchomienie własnego urządzenia do badań elektroreologicznych.
- 5. W celu szczegółowej i dokładnej analizy wyników otrzymanych na zaprojektowanym i zbudowanym stanowisku należałoby przeprowadzić ich weryfikację na urządzeniu komercyjnym przeznaczonym do badań cieczy ER, wyprodukowanym przez uznaną w świecie firmę.
- 6. W następnym etapie przeprowadzić szczegółowe badania spektroskopii dielektrycznej tj. określić stałą dielektryczną, konduktywność i rezystancję dla wybranych cieczy jonowych oraz ich mieszanin z olejami bazowymi, a także ich zmienność w funkcji częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego.
- 7. Podjąć próbę rozpoznania mechanizmu ER w badaniach mikroskopowych in situ wytworzonych mieszanin podczas oddziaływania zewnętrznego pola elektrycznego.

Zrealizowanie ww. wniosków programowych, wypływających z analizy literatury krajowej i zagranicznej, umożliwi według autora rozprawy, właściwe ukierunkowanie badań, określenie zakresu i celu rozprawy zgodnie z jej tematem, a także pozwoli na sformułowanie prognoz do dalszego rozwoju w dziedzinie zastosowania cieczy elektroreologicznych w układach mechanicznych.

# 4. TEZA I CELE ROZPRAWY

Teza niniejszej rozprawy doktorskiej jest następująca:

Prawdopodobnie możliwe jest uzyskanie oleju smarowego o właściwościach elektroreologicznych, stosując jako dodatek do mineralnych lub syntetycznych olejów bazowych wybraną ciecz jonową.

Pewne wątpliwości wzbudza jednak znaczna przewodność elektryczna wielu cieczy jonowych, co determinuje konieczność ustalenia optymalnej zawartości cieczy jonowej w oleju bazowym i przeprowadzenia szczegółowych badań elektroreologicznych i dielektrycznych.

Z przedstawionej powyżej tezy wynikają następujące cele rozprawy:

- 1. Wytworzenie mieszanin na bazie olejów mineralnego i/lub syntetycznego, zawierających jako dodatek wybraną ciecz jonową, wykazujących właściwości ER.
- Ocena możliwości i zakresu funkcjonowania w zewnętrznym polu elektrycznym wytworzonych mieszanin olejów z dodatkiem cieczy jonowej.

Do takiej oceny niezbędne jest m.in. posiadanie odpowiedniego wiskozymetru przystosowanego do badań elektroreologicznych. Wobec braku dostępu do takiego specjalistycznego urządzenia celem utylitarnym tej rozprawy jest również zaprojektowanie, zbudowanie i uruchomienie stanowiska do badań elektroreologicznych na bazie dostępnego standardowego lepkościomierza rotacyjnego Brookfield DV – III Ultra (rozdz. 5.3.3.1).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań, możliwe będzie także lepsze zrozumienie procesów zachodzących podczas użytkowania olejów o właściwościach ER w układach mechanicznych. Trzeba jednak nadmienić, że planowany zakres badań ma charakter eksperymentalny i nigdy przez nikogo dotąd nie był realizowany.

# 5. ZAKRES I METODYKI BADAŃ WŁASNYCH

### 5.1. Algorytm realizacji pracy doktorskiej i badań

Temat, teza i cele rozprawy doktorskiej zostały określone i sprecyzowane po szczegółowym przeglądzie literatury krajowej i zagranicznej. Dla osiągnięcia założonych celów zaplanowano następujący zakres eksperymentalnych badań:

- Badania mieszalności wybranych olejów i cieczy jonowych. Wytworzenie mieszanin do badań właściwości ER.
- 2. Badania podstawowych właściwości fizyko- chemicznych wybranych olejów i cieczy jonowych oraz ich mieszanin.
- 3. Badania właściwości elektroreologicznych wybranych olejów, cieczy jonowych i ich mieszanin na zaprojektowanym urządzeniu oraz ich weryfikacja.

- 4. Badania w spektroskopii dielektrycznej wybranych olejów i cieczy jonowych oraz ich mieszanin.
- 5. Mikroskopowe badania mechanizmu ER w wytworzonych mieszaninach oraz ich analiza.

Poniżej na rysunku 25. przedstawiono algorytm realizacji rozprawy doktorskiej i badań własnych.



Rys. 25. Algorytm realizacji rozprawy doktorskiej i badań własnych.

## 5.2. Oleje bazowe i ciecze jonowe użyte w trakcie badań

Po przeprowadzonej analizie literatury dotyczącej tematu pracy oraz na podstawie wcześniej przeprowadzonych w Zakładzie Tribologii, Inżynierii Powierzchni i Logistyki Cieczy Eksploatacyjnych WME-WAT (obecnie Zakład Materiałów Pędnych i Smarów) badań dotyczących właściwości smarnościowych i podstawowych właściwości fizykochemicznych [76-78], zostały wytypowane poniżej wymienione i scharakteryzowane ciecze, które w dalszym etapie realizacji obecnej pracy zostały poddane szczegółowej weryfikacji, dla osiągnięcia założonych wcześniej celów rozprawy.

## **Bazy olejowe**

- 1. Fomblin PFPE Y04 olej syntetyczny o rozgałęzionej strukturze z grupy perfluoropolieterów. Składa się z atomów węgla, tlenu i fluoru. Wykorzystywany w technice kosmicznej. Posiada dobrą stabilność termiczną, chemiczną i elektrochemiczną, temperaturę płynięcia  $T_p$ = -58°C, gęstość  $\rho$ =1,9 g/cm<sup>3</sup> i lepkość v=38 cSt w temp. 20°C, masę cząsteczkową m<sub>cz</sub>=1500 amu (atomic mass unit) [104].
- 2. Silikonowa ciecz tłumiąca (MPS S-91715) (GP-1) ciecz ta jest mieszaniną polimetylosiloksanów. Olej przeznaczony do stosowania w technice m.in. wojskowej, w układach hydraulicznych. Podstawowe wymagania fizykochemiczne: w T= $20^{\circ}$ C lepkość kinematyczna v= $14 \div 17 \text{ mm}^2/\text{s}$ , T<sub>p</sub>=- $60^{\circ}$ C. Zakres pracy cieczy wynosi od -60 do  $125^{\circ}$ C [106].
- 3. PAO-6 olej bazowy polialfaolefinowy o niskiej lepkości. Uwodorniony oligomer olefin otrzymywany poprzez katalityczną polimeryzację łańcuchowych alfaolefin o wzorze ogólnym C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Olej do wytwarzania wysokiej klasy olejów syntetycznych, który może pracować w szerokim zakresie temperatur. Wskaźnik lepkości *VI* (viscosity index) wynosi 143, lepkość kinematyczna v=30,3 mm<sup>2</sup>/s w T=40<sup>o</sup>C, T<sub>z</sub>=278<sup>o</sup>C, T<sub>p</sub><-54<sup>o</sup>C, [120].
- 4. **SN-650** mineralny olej bazowy pochodzący z destylacji próżniowej ropy naftowej, selektywnie rafinowanej za pomocą rozpuszczalników i hydrorafinowanej ropy naftowej. Gęstość  $\rho$ =0,890 g/cm<sup>3</sup> w T= 20<sup>o</sup>C, a lepkość kinematyczna v =151 mm<sup>2</sup>/s w temp. 40<sup>o</sup>C oraz 13,7 mm<sup>2</sup>/s w T=100<sup>o</sup>C, T<sub>p</sub>= -9<sup>o</sup>C [121].
- 5. **Hipol 15F SAE 85W-90** olej przeznaczony do przekładni pracujących w trudnych warunkach eksploatacyjnych tj. przy małych prędkościach i dużym momencie obrotowym. Klasa lepkości 85W-90, lepkość kinematyczna  $v=24-32,5 \text{ mm}^2/\text{s}$  w temp. 100°C, wskaźnik lepkości *VI* (viscosity index) wynosi od 101, temperatura płynięcia T<sub>p</sub><-25°C, temperatura zapłonu T<sub>z</sub>= min. 190°C, gęstość  $\rho=0,890$  g/cm<sup>3</sup> [122].

## **Ciecze jonowe**

1. Ciecz jonowa CJ001 (nr kat. 251710424) tetrafluoroboran 1-metylo-3oktyloksymetyloimidazoliowy, o masie cząsteczkowej  $m_{cz}=311,2$  g·mol<sup>-1</sup> i gęstości  $\rho=1,12$  g·cm<sup>-3</sup> w T=25<sup>o</sup>C. Ogólny wzór chemiczny – C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O. Temperatura topnienia soli T<sub>p</sub>=10,8<sup>o</sup>C [102].



2. Ciecz jonowa CJ002 (nr kat. 251711420) bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-metylo-3oktyloksymetyloimidazoliowy, o masie cząsteczkowej  $m_{cz}=504,5$  g·mol<sup>-1</sup> i gęstości  $\rho=1,32$  g·cm<sup>-3</sup> w T=25<sup>o</sup>C. Ogólny wzór chemiczny – C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Temperatura topnienia soli T<sub>p</sub>= -34<sup>o</sup>C [102].



3. Ciecz jonowa CJ003 (nr kat. 251712425) bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-metylo-3butoksymetyloimidazoliowy, o masie cząsteczkowej  $m_{cz}$ =448,4 g·mol<sup>-1</sup> i gęstości  $\rho$ =1,43 g·cm<sup>-3</sup> w T=25<sup>o</sup>C. Ogólny wzór chemiczny – C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Temperatura topnienia soli T<sub>p</sub>=-40,7<sup>o</sup>C [102].



4. Ciecz jonowa CJ004 (nr kat. 251713421) bis(trifluorometylosulfonylo)imid 3-butoksymetylo-1-butyloimidazoliowy, o masie cząsteczkowej  $m_{cz}$ =490,5 g·mol<sup>-1</sup> i gęstości  $\rho$ =1,33 g·cm<sup>-3</sup> w T=25<sup>o</sup>C. Ogólny wzór chemiczny – C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Temperatura topnienia soli T<sub>p</sub>= -45,9<sup>o</sup>C [102].



5. Ciecz jonowa CJ006 (nr kat. 30565) 3-metylo-1-propylopiridinium bis (trifluorometylosulfonyl) imid, o masie cząsteczkowej  $m_{cz}$ =416,36 g·mol<sup>-1</sup> i gęstości  $\rho \approx 1,44$  g·cm<sup>-3</sup> w T=25°C. Ogólny wzór chemiczny  $-C_{11}H_{14}F_6N_2O_4S_2$ . Temperatura topnienia soli T<sub>p</sub>=0°C [103].



6. Ciecz jonowa CJ007 (nr kat. 50807) 1,2-dimetylo-3-propyloimidazoliowy bis(trifoluorometylosulfonylo)imid, o masie cząsteczkowej m<sub>cz</sub>=419,36 g·mol<sup>-1</sup> i gęstości  $\rho$ =1,43 g·cm<sup>-3</sup> w T=25<sup>o</sup>C. Ogólny wzór chemiczny – C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Temperatura topnienia soli T<sub>(p)</sub>=15<sup>o</sup>C [103].



7. Ciecz jonowa CJ008 (nr kat. 50971) triheksyloteradecylofosfonium bis(trifluoromertylosulfonyl) imid  $[CH_3(CH_2)_5]_4P[N(SO_2CF_3)_2](CH_2)_{13}CH_3$ , gęstość  $\rho$ =1,068 g·cm<sup>-3</sup> w T= 25<sup>o</sup>C, T<sub>p</sub>= -50<sup>o</sup>C, T<sub>z</sub>=52<sup>o</sup>C [103].



# 5.3. Metodyki i metody badań własnych

# 5.3.1. Metodyka oceny mieszalności wybranych olejów i cieczy jonowych

W celu wytworzenia poszukiwanej homogenicznej mieszaniny do badań właściwości ER, zawierającej ciecz jonową, przeprowadzono próby mieszania baz olejowych z wybranymi cieczami jonowymi, opisanymi w poprzednim punkcie.

Pierwszym etapem sprawdzenia mieszalności wybranych olejów oraz cieczy jonowych były przeprowadzone próby mieszania w mikroskali, tzn. w celu uniknięcia straty dużej ilości drogich cieczy jonowych oraz ze względu na ograniczoną ich dostępność pierwsze próby zostały przeprowadzone na laboratoryjnych szkiełkach zegarkowych (rys. 26). Szkiełka zostały umyte, odtłuszczone i dodatkowo przemyte acetonem w celu uniknięcia niepożądanych zanieczyszczeń zewnętrznych. Następnie pipetą w kolejności nakładano na poszczególne szkiełka olej bazowy i za pomocą bagietki szklanej następowało dołączanie poszczególnych cieczy jonowych do baz olejowych.



Rys. 26. Laboratoryjne szkiełko zegarowe

Po przeprowadzonych wstępnych próbach połączenia olejów i cieczy jonowych oraz wyborze cieczy wykazujących wzajemną mieszalność, do kolb szklanych wlewano olej bazowy w ilości 47,5 ml oraz ciecz jonową w ilości 2,5 ml tak, aby uzyskać 50 ml mieszaniny z 5% zawartością cieczy (rys. 27).



Rys. 27. Olej bazowy i ciecz jonowa w kolbie szklanej

Następnym etapem była mechaniczna próba łączenia olejów i cieczy jonowych poprzez wstępne ręczne wymieszanie i użycie płuczki ultradźwiękowej (rys. 28). Czas mieszania wynosił 20 min dla każdej z poszczególnych próbek.



Rys. 28. Kolby wraz z cieczami w płuczce ultradźwiękowej

Po wykonanych próbach mieszania wszytkie próbki zostały odstawione najpierw na 2h, a następnie na 48h w celu sprawdzenia czy ciecze jonowe połączyły się z olejami bazowymi i czy nie wystąpiło zjawisko wytrącenia cieczy lub sedymentacji. Szczegółowe wyniki prób utworzenia mieszanin oraz ich analizę przestawiono w rozdziale 6.1.

# 5.3.2. Metodyki badania podstawowych właściwości fizyko-chemicznych wybranych olejów i cieczy jonowych oraz ich mieszanin

# 5.3.2.1. Metodyka wyznaczania gęstości olejów i cieczy jonowych oraz ich mieszanin

Do wyznaczenia gęstości olejów oraz ich mieszanin został użyty fińskiej produkcji tensjometr KSV Sigma 701 (rys. 29-1). Pomiar gęstości cieczy jest jedną z licznych możliwości mierniczych tego urządzenia, obok m.in. napięcia powierzchniowego lub kąta zwilżania. Użycie tensjometru KSV Sigma 701 w tych badaniach było podyktowane realizacją szerzej zakrojonych badań realizowanych w Zakładzie Tribologii, Inżynierii Powierzchni i Logistyki Cieczy Eksploatacyjnych (obecnie w Zakładzie Materiałów Pędnych i Smarów), w których oceniano m.in. właściwości powierzchniowo-energetyczne cieczy jonowych i olejów perfluoropolieterowych [76, 105]. Cały przebieg wyznaczenia gęstości jest sterowany i rejestrowany przy pomocy oprogramowania komputerowego, które dołączone jest do tensjometru. Pomiary wykonywane były zgodnie z instrukcją tensjometru [109] w temperaturze 25<sup>o</sup>C, 40<sup>o</sup>C i 100<sup>o</sup>C. Próbki termostatowane były za pomocą łaźni Julabo F-12 (rys. 29-2) [110].



Rys. 29. Stanowisko do badania gęstości cieczy: Tensjometr KSV Sigma 701 (1) łaźnia termostatująca Julabo F-12 (2) oraz PC(3)

W tabeli 10 i 11 przedstawiono wybrane dane techniczne tensjometru KSV Sigma 701 oraz łaźni termostatującej Julabo F-12.

| Typowe właściwości           | Dane            |
|------------------------------|-----------------|
| Stopień prędkości zanurzenia | 0,01-500 mm/min |
| Kąt zwilżania                | 0-1800          |
| Maksymalne obciążenie        | 5g              |
| Rozdzielczość pozycjonowania | 0,015 μΝ        |
| Zakres pomiarów              | 1-1000mN/m      |
| Rozdzielczość ważenia        | 0,01mg          |
| Rozdzielczość zagłębnika     | 0,001mN/m       |

Tabela 10. Dane techniczne tensjometru KSV Sigma 701 [109]

Tabela 11. Dane techniczne łaźni termostatującej Julabo F-12 [110]

| Typowe właściwości       | Dane           |
|--------------------------|----------------|
| Zakres pracy             | -20ºC-200ºC    |
| Stabilność temperaturowa | +\- 0,02⁰C     |
| Moc łaźni                | 2000W          |
| Wymiary                  | 200x360x560 mm |

Badania gęstości cieczy jonowych i olejów oraz ich mieszanin rozpoczęto od kalibracji tensjometru wykorzystując ciecz o znanej gęstości, którą była woda destylowana. Kalibrację przeprowadzono zgodnie z procedurami zawartymi w instrukcji [109]. Następnie przystąpiono do badań (zgodnie z instrukcją [109]), wytypowanych wcześniej cieczy jonowych i olejów bazowych w następującej kolejności: umyto benzyną ekstrakcyjną oraz acetonem pojemnik na badaną ciecz oraz szklaną kulkę (zagłębnik), następnie wysuszono pojemnik oraz zagłębnik. Kolejnym etapem było zawieszenie zagłębnika na szali wagi jak i napełnienie oraz umiejscowienie pojemnika z badaną cieczą na stoliku tensjometru. Następnie zdefiniowano parametry pomiaru, wytarowano wagę torsyjną oraz uruchomiono pomiar. Zagłębnik zanurzył się w badanej cieczy na głębokość 12 mm. Poprzez dołączony do tensjometru program (rys. 30), komputer (rys. 29-3) rejestrował gęstość dziesięciu powtórzeń uwzględniając odchylenie standardowe. Wynik (uśredniony przez program) został następnie zapisany na dysku twardym PC.

| 👤 Density Measure       | ment              |                 |
|-------------------------|-------------------|-----------------|
| File Help               |                   |                 |
| Balance [mg]            | Position [mm]     | Density [g/cm3] |
| -80.71                  | 4.91              | 1,037           |
| Meas Parameters         |                   |                 |
| Vol [cm3] Spd           | [mm/min] Detect   | [mg] Depth [mm] |
| T0,794                  | 20,0 🛟 🛛 10       | 1,0 🛟 12,0 🛟    |
| Experiment Controls     |                   |                 |
| Calibrate               | Stop              | Start           |
| Probe Controls          |                   |                 |
| Zero Bal Zero Po        | os Up             | Stop Down       |
| Status : Ready to start | a new Experiment. |                 |

Rys. 30. Okno programu sterującego KSV Sigma 701

Badania przeprowadzono dla wszystkich wytypowanych olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin w temperaturach 25, 40 i 100°C. Wyniki pomiarów gęstości olejów, cieczy jonowych oraz ich mieszanin omówiono w rozdziale. 6.2.1.

# 5.3.2.2. Metodyka wyznaczania lepkości i wskaźnika lepkości olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin

Wyznaczenie lepkości kinematycznej olejów i cieczy jonowych oraz ich mieszanin wykonano zgodnie z normą pt.: "Oznaczenie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej" PN-EN ISO 3104:2004 [112]. Przedmiotowa norma wskazuje metodykę oznaczenia lepkości kinematycznej, która jest niezbędna do wyznaczenia wskaźnika lepkości *VI*. Wskaźnik lepkości *VI* (Viscosity Index) wyliczono dla wszystkich badanych olejów, zgodnie z polską normą pt.: "Przetwory naftowe. Obliczanie wskaźnika lepkości na podstawie lepkości kinematycznej" [111].

Do oznaczenia lepkości kinematycznej olejów bazowych oraz ich mieszanin użyto wiskozymetr Pinkiewicza o znanej stałej k (rys. 31).



Rys. 31. Wiskozymetr Pinkiewicza o znanej stałej k

Do wyznaczenia lepkości kinematycznej posłużyła łaźnia termostatująca (rys. 32), napełniona gliceryną, w której zanurzano wiskozymetr Pinkiewicza z badaną cieczą. Pomiary wykonano w temp. 25, 40 i 100<sup>0</sup>C.

W tabeli 12 przedstawiono wybrane dane techniczne łaźni termostatującej TAMSON TV2000.

| Typowe właściwości   | Dane                 |
|----------------------|----------------------|
| Zakres temperaturowy | od 0 do 125ºC        |
| Zakres lepkościowy   | od 0.3 do 10.000 cSt |
| Maksymalna moc       | 2800 W               |
| Dokładność temp.     | +- 0,01°C            |

Tabela 12. Dane techniczne łaźni termostatującej TAMSON TV2000 [123]

W celu poprawnego wykonania badania wykonano następujące czynności:

- 1. Wiskozymetr Pinkiewicza myto benzyną ekstrakcyjną lub acetonem.
- 2. Wiskozymetr osuszano w piecu grzewczym i schładzano do temperatury pokojowej.
- 3. Badaną ciecz zasysano powyżej górnego wskazania A zbiorniczka pomiarowego.
- 4. Napełniony wiskozymetr umieszczano na ok. 15 min. w łaźni termostatującej w celu wytermostatowania badanej cieczy.
- 5. Po upływnie 15 min. zasysano ciecz powyżej górnego wskaźnika A.

 Następnie dokonywano pomiaru przepływu cieczy pomiędzy górnym a dolnym wskazaniem zbiorniczka pomiarowego. Czas przepływu musiał zawierać się w przedziale 200-900 [s].



7. Wyniki pomiaru rejestrowano dla każdej z wykonanych prób.

Rys. 32. Łaźnia termostatująca TAMSON TV2000

Po dokonaniu pomiaru czasu przepływu pomiędzy dwoma kreskami A i B (rys. 31) na zbiorniczku pomiarowym, obliczono lepkość kinematyczną zgodnie ze wzorem [19]:

$$v = k \cdot t, \tag{19}$$

gdzie:

k = stała kapilary, [mm<sup>2</sup>·s<sup>-2</sup>]; t = czas przepływu, [s].

Ze względu na ograniczoną ilość posiadanych cieczy jonowych oraz bardzo wysoki koszt ich zakupu, wyznaczenie lepkości dynamicznej dla cieczy jonowych wykonano używając mikrolepkościomierza AMVn firmy Anton Paar (rys. 33-1). Wspomniany wiskozymetr wykonany jest na wzór wiskozymetru Höpplera, którego zasada działania opiera się na swobodnym opadaniu kulki w badanej cieczy. Podobnie jak przy wiskozymetrze Pinkiewicza, mierzony jest czas, opadania kulki w napełnionej badaną cieczą rurce. Wszystkie pomiary dokonano w temp. 25, 40 i 100<sup>0</sup>C.



Rys. 33. Stanowisko do oznaczania lepkości kinematycznej cieczy. (1) wiskozymetr AMVn Anton Paar; (2) Komputer do rejestracji wyników

W tabeli 13. przedstawiono wybrane dane techniczne mikrolepkościomierza AMVn Anton Paar.

| Typowe właściwości       | Dane                |
|--------------------------|---------------------|
| Zakres lepkościowy       | 0,3-2500 mPa·s      |
| Zakres temperaturowy     | od 5 do 135°C       |
| Dokładność pom. temp.    | 0,05 <sup>0</sup> C |
| Rozdzielczość temp.      | 0,01                |
| Zakres pomiaru czasu     | 0-250 s             |
| Dokładność pomiaru czasu | 0,002s              |
| Rozdzielczość czasu      | 0,01                |
|                          |                     |

Tabela 13. Dane techniczne mikrolepkościomierza AMVn Anton Paar [124]

W celu prawidłowego wykonania pomiaru wykonywano następujące czynności:

- 1. Przed przystąpieniem do badania należało wykonać kalibrację urządzenia.
- 2. Wybrano nazwę i typ pomiaru.
- 3. Wprowadzono nazwę i gęstość badanej cieczy.
- 4. Następnie ustawiono temperaturę oraz wybrano program pomiarowy.
- 5. Wprowadzono badaną ciecz do rurki pomiarowej oraz przystąpiono do badania.
- Po wykonanym badaniu dokonano wyboru szablonu wyliczenia wyników.
  W rezultacie uzyskiwano wynik lepkości dynamicznej w oparciu o prawo Stokesa:

$$\eta = \mathbf{k} \cdot (\rho_{\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{c}}) \cdot \mathbf{t} \quad , \tag{20}$$

gdzie: k- stała szklanej rurki pomiarowej, [mPa·cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>];  $\rho_k$ -gęstość materiału kulki (stal=7,85 [g·cm<sup>-3</sup>]);  $\rho_c$ - gęstość badanej cieczy, [g·cm<sup>-3</sup>]; t- czas opadania kulki, [s].

Po wykonaniu pomiarów lepkości kinematycznej i dynamicznej zarówno dla olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin, na obu wcześniej wspomnianych urządzeniach, przystąpiono do obliczenia wskaźnika lepkości (*VI* – viscosity index) zgodnie z normą PN-ISO, 2909:2009 [111] w której umieszczone są dwie procedury obliczeń A i B oraz tablice. Procedura A stosowana jest do olejów o wskaźniku lepkości o wartościach do 100. Procedura B stosowana jest do olejów o wskaźniku lepkości o wartościach 100 lub większych.

Na potrzeby niniejszej pracy do wyznaczenia wskaźnika lepkości badanych olejów, cieczy jonowych oraz ich mieszanin zastosowanie miała procedura B.

Wyniki pomiarów lepkości oraz wskaźnika lepkości badanych olejów, cieczy jonowych oraz ich mieszanin przedstawiono w rozdziale 6.2.2.

# 5.3.2.3. Metodyka oceny zdolności polaryzacyjnej olejów i cieczy jonowych oraz ich mieszanin

Parametrem umożliwiającym określenie zdolności do polaryzacji cieczy smarujących jest wskaźnik RI (Refractive Index), czyli współczynnik załamania światła w literaturze krajowej oznaczany literą "n". W przypadku, kiedy współczynnik "n" rośnie tym większa jest polaryzowalność cieczy.

Do określenia współczynnika załamania światła "n" użyto refraktometr laboratoryjny Abbego, produkcji polskiej model RL1-PZO (rys. 35). Zasadą działania RL1-PZO jest zjawisko wewnętrznego odbicia światła. Poniżej na rys. 34. przedstawiono ogólną zasadę działania refraktometru [108].



Rys. 34. Bieg światła w refraktometrze Abbego [108]

Promienie po rozproszeniu na płaszczyźnie pryzmatu, przechodzą przez warstwę badanej cieczy i ulegają załamaniu na granicy ciecz-pryzmat pomiarowy. Badana ciecz nie może mieć współczynnika załamania światła większego niż materiał pryzmatu, który wynosi n=1,70 dla refraktometru RL1-PZO [108].



Rys. 35. Refraktometr laboratoryjny Abbego, produkcji polskiej model RL1-PZO [108]

W tabeli 14. poniżej przedstawiono wybrane dane techniczne przedmiotowego urządzenia pomiarowego.

| Typowe właściwości  | Dane      |
|---|-----------|
| Zakres podziałki współczynnika załamania                                  | 1,30-1,70 |
| Dokładność wskazania współczynnika załamania światła w zakresie 1,30-1,42 | 0,0004    |
| Dokładność wskazania współczynnika załamania światła w zakresie 1,42-1,70 | 0,0002    |
| Wartość podziałki   | 0,001     |
| Masa refraktometru  | 3,5 kg    |

Tabela 14. Podstawowe dane techniczne refraktometru RL1 – PZO

Zasadniczym podzespołem urządzenia jest pryzmat refraktometryczny w obudowie (1) z płaszczyzną pomiarową (2). Płaszczyzna pomiarowa jest umiejscowiona w pozycji poziomej, co zapobiega przed spływaniem mierzonej cieczy. Istotne dla działania refraktometru elementy to: (3) łącznik umożliwiający podłączenie termostatu do refraktometru, (4,5) termometr rtęciowy z osłoną, (6,7) pryzmat nakrywkowy (oświetleniowy) w oprawie, (8) kadłub refraktometru, (9) regulator zespołu pryzmatów kompensacyjnych, (10) nakrętka zabezpieczająca wkręt regulacyjny, (11) pokrętło pomiarowe, (12) zwierciadło kierujące światło do podświetlenia skali, (13) obrotowo przechylna oprawa zwierciadła płaskiego, (14) filtr w układzie oświetlacza podziałki, (15) okular z regulacją ostrości widzenia w zakresie +/- 5 dioptrii, (16) okienko oświetlające w oprawie pryzmatu nakrywkowego, (17) osłonka okienka (16).

Przed przystąpieniem do wykonywania pomiarów należało sprawdzić prawidłowe wskazanie refraktometru na podstawie płytki wzorcowej, dla której został określony przez producenta współczynnik załamania światła. Po sprawdzeniu przyrządu należało przystąpić do czynności przygotowawczo-pomiarowych, tj.:

- 1. Sprawdzić czy przewody termostatu zostały poprawnie zamocowane.
- Przekręcić osłonę okienka oświetlającego (12) oraz skierować w stronę intensywnego światła zewnętrznego.
- 3. Unieść pryzmat nakrywkowy (6) na maksymalną wysokość.
- 4. Oczyścić płaszczyznę pomiarową (2) oraz powierzchnię pryzmatu nakrywkowego (7) za pomocą miękkiej ściereczki nasączonej benzyną ekstrakcyjną i spirytusem.

- Za pomocą np. pipety należy nanieść na płaszczyznę pomiarową (2) kilka kropel badanej cieczy, w taki sposób, aby po zamknięciu pryzmatu nakrywkowego (6), cała powierzchnia była pokryta badaną cieczą.
- Następnie po zamknięciu pryzmatu nakrywkowego (6) należy odczekać, aby ustabilizowała się temperatura badanej cieczy i pryzmatu pomiarowego (pomiary wykonywano odpowiednio w temp. 25<sup>o</sup>C i 60<sup>o</sup>C).
- Pokrętłami (9) i (11) regulujemy ostrość widzenia oraz pokrętłem (11) naprowadzamy linię graniczną dokładnie na środek z nici pajęczych w okularze z regulacją ostrości widzenia (15) (rys. 43).
- 8. Po prawidłowym dostosowaniu pola widzenia odczytujemy wartość w okularze refraktometru (rys. 36).

Pionowa linia w dolnej części okularu wskazuje wynik pomiaru, czyli szukany współczynnik załamania światła. Wszystkie pomiary dla wszystkich olejów, cieczy jonowych oraz ich mieszanin zostały zrealizowane trzykrotnie. Następnie obliczono błąd pomiaru, który mieścił się w granicach od 0 do 0,0002.



Rys. 36. Okular refraktometru z podziałką

Wyniki pomiarów współczynnika załamania światła dla zbadanych cieczy jonowych i olejów oraz ich mieszanin omówiono w rozdziale 6.2.3.
# 5.3.3 Badania właściwości elektroreologicznych wybranych olejów i cieczy jonowych oraz ich mieszanin

Za pomocą opisanego w kolejnych punktach, (rozdz. 5.3.3.1÷5.3.3.) zaprojektowanego i zbudowanego na bazie wiskozymetru Brookfied DV – III Ultra stanowiska do badania właściwości elektroreologicznych cieczy zostały określone następujące parametry: szybkość ścinania, naprężania ścinające oraz lepkość. Badania weryfikacyjne (sprawdzające) przeprowadzono w Instytucie Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn, Wydziału Mechanicznego, Politechniki Wrocławskiej na specjalistycznym reometrze firmy Anton Paar przeznaczonym do oceny cieczy elektroreologicznych (rozdz. 5.3.3.4).

Wyniki badań zostały przedstawione w rozdziale 6.3.

### 5.3.3.1. Budowa zaprojektowanego stanowiska ze zmodyfikowanym reometrem Brookfield DV – III Ultra

Celem pomiarów właściwości elektroreologicznych cieczy jest otrzymanie zależności  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , nazywanych krzywymi płynięcia, dla kilku określonych wartości natężenia pola elektrycznego E.

Badania wymagają zastosowania urządzenia umożliwiającego poddanie cieczy działaniu pola elektrycznego, w celu sprawdzenia czy zmieniają one swoje właściwości reologiczne w funkcji natężenia pola elektrycznego.

Inspiracją do budowy stanowiska do badań elektroreologicznych był przede wszystkim brak dostępu i możliwości zakupu (duże koszty) odpowiedniego reometru do badań. Uznano, że korzystne byłoby posiadanie własnego urządzenia zbudowanego na bazie standardowego wiskozymetru. Powstała koncepcja modyfikacji i przystosowania do tego celu jednego z posiadanych reometrów firmy Brookfield DV-III Ultra (rys. 37).



Rys. 37. Reometr Brookfield DV-III Ultra

Podzespołem napędowym i jednocześnie pomiarowym stanowiska badawczego został wspomniany reometr Brookfield DV-III Ultra – model LV. Reometr ten służy do badania właściwości reologicznych małych ilości cieczy o małej i średniej lepkości, np. paliw, cieczy hydraulicznych, olejów smarowych, itp. Maksymalna prędkość obrotowa wrzeciona, uzyskiwana w tym reometrze, wynosi 250 obr/min. Biorąc pod uwagę fakt, że uzyskanie zauważalnego efektu ER jest możliwe raczej przy mniejszych szybkościach ścinania (duże szybkości przyczyniają się do intensywnej degradacji łańcucha fibrylowego) i znacznym natężeniu pola elektrycznego (rys.12) wybór reometru Broofileda wydaje się optymalny.

Pierwszym etapem w budowie stanowiska był projekt wykonania cylindrów pomiarowych oraz przystawek, które w efekcie będą stanowiły zespół do badania cieczy o właściwościach elektroreologicznych (rys. 38).



Rys. 38. Projekt wykonania przystawki wraz z cylindrem PCE 11 do reometru Brookfielda

Drugim etapem był dobór materiałów do wykonania zaprojektowanej przystawki oraz cylindrów pomiarowych. Ze względu na dużą "agresywność" niektórych cieczy jonowych oraz wpływ pola elektrycznego, w trakcie badania musiały być zastosowane materiały, które nie będą reagować chemicznie z badanymi cieczami oraz nie będą przewodzić prądu

elektrycznego. Po przeprowadzonej analizie do wykonania przystawki oraz obudowy cylindrów został wytypowany materiał teflon (PTFE), który jest odporny na działanie czynników zewnętrznych, jest bardzo mocno odporny chemicznie, posiada dużą twardość oraz przede wszystkim nie przewodzi prądu.

Ze względu na badania cieczy o różnych gęstościach musiały być również wykonane cylindry o różnych średnicach wewnętrznych (13,5; 15; 17; 20 mm), do których wlewana jest badana ciecz (rys. 39), zgodnych z cylindrami standardowego reometru Brookfielda.



Rys. 39. Przystawka PCE 11 wraz z cylindrami o różnych średnicach

Materiał do wykonania wypełnienia cylindrów (rys.40), który ma zadanie spełniać rolę elektrod, musiał posiadać bardzo dobre właściwości przewodzące i być odporny na działanie chemiczne. Po przeprowadzonej analizie bardzo dobrym materiałem okazało się oczywiście złoto, lecz ze względów ekonomicznych do wykonania elektrod została użyta stal kwasoodporna AISI 316L. Użyty materiał to austenityczna, kwasoodporna stal chromowoniklowo-molibdenowa, o zawartości węgla poniżej 0,03 %, wysokoodporna na działanie kwasów, o bardzo niskiej skłonności do korozji wżerowej w roztworach zawierających chlor. Bardzo dobrze spawalna, niewymagająca stosowania po zespawaniu dodatkowej obróbki cieplnej. Jest to stal o wysokiej odporności na korozję międzykrystaliczną, szczególnie dobrze formowalna (wyginanie, zwijanie głębokie tłoczenie, prasowanie itp.). Przykładem zastosowania takiej stali mogą być: elementy konstrukcyjne, urządzenia i aparatura chemiczna o wysokim stopniu zużywalności (obecność chlorków), przy produkcji urządzeń do regulacji ciepłej wody oraz na elementy konstrukcyjne narażone na działanie soli [117].



Rys. 40. Cylinder zewnętrzny z wbudowanymi elektrodami

Przystawkę PCE 11 tworzy zestaw czterech pojemników, przeznaczonych do badań różnych cieczy ER, wraz z przewodami doprowadzającymi wysokie napięcie i zestawem dwóch wrzecion z izolującymi zawieszkami. Na rysunku 41 uwidoczniono wrzeciona LV-4 i SC4-31 z zestawu reometru Broofielda, wykorzystane do badań cieczy elektroreologicznych. Wrzeciono z opisanego zestawu mocuje się do osi reometru Brookfield DV-III Ultra za pomocą wkręcanego uchwytu i przewieszki izolującej elektrycznie wrzeciono od reometru. Wrzeciona wraz ze zmodyfikowanymi izolującymi przewieszkami i uchwytami pokazano na rysunku 42.



Rys. 41. Wrzeciona LV-4 oraz SC4-31



Rys. 42. Zmodyfikowane wrzeciona wewnętrzne

Przystawka PCE 11 zasilana jest wysokim napięciem z zasilacza HCP 14-6500 firmy FUG Elektronik GmbH (rys.43). Zasilacz wytwarza napięcie w zakresie 0 - 6500 V przy maksymalnym prądzie obciążenia 2 mA w warunkach statycznych.



Rys. 43. Zasilacz wysokonapięciowy HCP 14-6500 firmy FUG Elektronik GmbH

Wszystkie opisane modyfikacje posłużyły do budowy stanowiska do badania właściwości ER cieczy, które zostało przestawione poniżej na rys. 44.



Rys. 44. Stanowisko do badania cieczy ER: 1 – reometr Brookfield DV-III Ultra, 2 – przystawka do badania cieczy elektroreologicznych PCE 11, 3 – zasilacz wysokiego napięcia HCP 14-6500, 4 - komputer PC z oprogramowaniem Reocalc 32 do sterowania stanowiskiem pomiarowym

Przedstawiony na rys. 44 "Zestaw badawczy" został zgłoszony 25 czerwca 2015 r. do Urzędu Patentowego RP (UPRP) pod numerem zgłoszenia W124200 i 10.02.2017 r. UPRP udzielił Prawa Ochronnego na rzecz Wojskowej Akademii Technicznej (zał. 1-5).

Sposób badania właściwości reologicznych cieczy ER na tym stanowisku jest następujący. Badana ciecz jest wlewana do specjalnego cylindra wykonanego z materiału izolującego posiadającego wewnątrz umocowane dwie odizolowane od siebie elektrody tworzące ściankę wewnętrzną (rys. 40). Elektrody te podłączone są do biegunów zasilacza wysokiego napięcia za pomocą izolowanych przewodów elektrycznych (rys. 43 i 44-3).

W zbiorniczku zanurzone jest wrzeciono (rys. 42), napędzane przez sterowany silnik elektryczny(rys. 44-1). Układ pomiarowy mierzy moment oporu pokonywany przez silnik elektryczny oraz prędkość obrotową wrzeciona. Dokładny opis czynności samego badania zostanie przedstawiony w dalszej części rozprawy w rozdziale 5.3.3.3.

W konstrukcji przystawki PCE 11 przeznaczonej do współpracy z reometrem Brookfield DV-III Ultra przyjęto następujące wymiary elementów pomiarowych:

- średnice wrzecion:  $d_1 = 3,2 \text{ mm} (LV-4)$ ;  $d_2 = 11,7 \text{ mm} (SC4-31)$ ;
- średnice wewnętrzne pojemników:  $D_1 = 13,5$  mm;  $D_2 = 15$  mm;  $D_3 = 17$  mm;  $D_4 = 20$  mm.

Oznaczenia poszczególnych zestawów przystawki "pojemnik-wrzeciono" zestawiono w tabeli 15.

| ZESTAWY PRZYSTAWKI |                           |     |             |  |  |
|--------------------|---------------------------|-----|-------------|--|--|
|                    | Średnica wrzeciona d [mm] |     |             |  |  |
|                    | Średnica cylindra D [mm]  | 3,2 | 11,7        |  |  |
| 1.                 | 20                        | JJ1 | JJ2         |  |  |
| 2.                 | 17                        | JJ3 | JJ4         |  |  |
| 3.                 | 15                        | JJ5 | JJ6         |  |  |
| 4.                 | 13,5                      | JJ7 | <b>J</b> 18 |  |  |

Tabela 15. Oznaczenia poszczególnych zestawów przystawki

Im mniejsza jest różnica między średnicami d oraz D, tym wyniki pomiarów szybkości ścinania, lepkości, naprężenia stycznego i natężenia pola elektrycznego są bliższe wartościom otrzymywanym z obliczeń teoretycznych (rozdz. 1.3.).

#### Uzyskiwane wartości natężenia pola elektrycznego

Przy różnych zestawieniach wrzecion i cylindrów (tab.15) oraz różnych wartościach napięcia zasilającego można uzyskać różne wartości natężenia pola elektrycznego. W tabeli 16 podano obliczone max. wartości natężenia pola elektrycznego, jakie występują dla przyjętych w przystawce PCE 11 średnic wrzecion pomiarowych i cylindrów z badaną cieczą, przy maksymalnej wartości napięcia zasilającego wynoszącej 6500 V. Wartość natężenia pola elektrycznego obliczano ze wzoru (20):

$$E = \frac{U}{D - d}$$
(20)

gdzie:  $U_{max} = 6500 [V]; D = D_1 \text{ do } D_4; d = d_1 \text{ lub } d_2.$ 

Tabela 16. Max. wartości natężenia pola elektrycznego, jakie można uzyskać przy różnych zestawieniach wrzecion i cylindrów, przy maksymalnej wartości napięcia zasilającego równej 6500 V

|    | Natężenie pola elektrycznego E [V/mm] |     |      |  |  |  |
|----|---------------------------------------|-----|------|--|--|--|
|    | Średnica wrzeciona d [mm]             |     |      |  |  |  |
|    | Średnica cylindra D [mm]              | 3,2 | 11,7 |  |  |  |
| 1. | 20                                    | 387 | 783  |  |  |  |
| 2. | 17                                    | 471 | 1226 |  |  |  |
| 3. | 15                                    | 551 | 1970 |  |  |  |
| 4. | 13,5                                  | 631 | 3611 |  |  |  |

Pomiary mogą być prowadzone z wykorzystaniem samego reometru, który ma wbudowany mikroprocesorowy sterownik. Jednak znacznie wygodniejsze do sterowania stanowiskiem pomiarowym jest wykorzystanie komputera PC ze specjalistycznym oprogramowaniem Reocalc 32 v. 2.6. Na rysunku 48 pokazano ekran programu Reocalc 32 v. 2.6. Z tym programem możliwa jest praca w trybie pomiarów zautomatyzowanych, który jest zalecany, gdyż umożliwia pomiary z automatycznym zadawaniem wybranych prędkości kątowych wirowania wrzeciona, akwizycję zmierzonych danych oraz rejestrację wyników w zbiorach dyskowych. Dane te mogą być przetwarzane wewnętrznie przez program lub eksportowane do plików w formacie programu Excel. Prowadzenie pomiarów przy użyciu programu Reocalc 32 należy wykonywać zgodnie z instrukcją obsługi tego programu (patrz rozdz. 5.3.3.3).



Rys. 45. Ekran startowy programu Reocalc 32 v. 2.6 do prowadzenia pomiarów

# 5.3.3.2 Teoretyczne podstawy badań stanowiskowych za pomocą zmodyfikowanego reometru Brookfield DV – III Ultra

#### Współczynniki liczbowe

Żeby uzyskać rzeczywiste wartości wielkości reologicznych badanych cieczy ER z użyciem przystawki PCE 11 do programu należy wprowadzić odpowiednie współczynniki liczbowe, zależnie od wybranego do badań skojarzenia zestawu cylinder-wrzeciono, tj. współczynnik *SMC* (Spindle Multiple Constant - stały mnożnik wrzeciona) i *SRC* (Spindle Rate Constant - stała prędkości wrzeciona). Współczynniki te są wyznaczone dla każdego zestawu JJ cylinder-wrzeciono (tab.15) na podstawie podanych niżej teoretycznych zależności wynikających z kanonicznych reguł. Obliczenia takie przeprowadza się w oparciu o model Newtona [7,8].

<u>Współczynnik szybkości ścinania SRC.</u> Współczynnik SRC jest wykorzystywany do obliczenia szybkości ścinania. Między szybkością ścinania  $\dot{\gamma}$  na powierzchni wrzeciona, a prędkością obrotową wrzeciona RPM (revolutions per minute) [obr/min] zachodzi następujący związek:

$$\dot{\gamma} = 2\omega \frac{R^2}{R^2 - r^2} = 2\frac{\pi \cdot RPM}{30} \frac{R^2}{R^2 - r^2} = \frac{\pi}{15} \frac{R^2}{R^2 - r^2} RPM$$
(21)

gdzie: R – promień wewnętrzny cylindra [mm], r – promień wrzeciona [mm], RPM – prędkość obrotowa wrzeciona w [obr/min].

Wyniki otrzymane na podstawie wzoru (21) są tym bardziej wiarygodne im mniejsza jest różnica średnic wrzeciona i cylindra (rozdz. 1.3.).

Wprowadzając do wzoru (21) współczynnik szybkości ścinania, oznaczony SRC, otrzymuje się:

$$\dot{\gamma} = \text{SRC} \cdot \text{RPM},$$
 (22)

$$SRC = \frac{\pi}{15} \frac{R^2}{R^2 - r^2} [-] .$$
 (23)

Wartości współczynnika szybkości ścinania SRC dla różnych kombinacji wrzecion i cylindrów, obliczono i przedstawiono w tabeli 17.

| Lp. | Oznaczenie zestawu | Średnica cylindra/<br>średnica wrzeciona<br>[mm] | Współczynnik szybkości ścinania SRC |
|-----|--------------------|--|-------------------------------------|
| 1.  | JJ1                | 20/3,2   | 0,2148                              |
| 2.  | JJ2                | 20/11,7  | 0,3182                              |
| 3.  | JJ3                | 17/3,2   | 0,2170                              |
| 4.  | JJ4                | 17/11,7  | 0,3977                              |
| 5.  | JJ5                | 15/3,2   | 0,2193                              |
| 6.  | JJ6                | 15/11,7  | 0,5345                              |
| 7.  | JJ7                | 13,5/3,2   | 0,2218                              |
| 8.  | JJ8                | 13,5/11,7  | 0,8411                              |

Tabela 17. Wartości współczynnika SRC dla poszczególnych zestawów

Im większa jest wartość współczynnika SRC, tym tej samej prędkości RPM odpowiada większa wartość szybkości ścinania.

<u>Współczynnik lepkości SMC.</u> Współczynnik SMC jest wykorzystywany do obliczenia lepkości oraz naprężenia stycznego. Określa się go na podstawie badań cieczy o znanej lepkości w określonej temperaturze, przy pełnym zanurzeniu wrzeciona, wg następującego wzoru (24):

$$SMC = \frac{\eta \cdot RPM}{100 \cdot Torque \cdot TK} = \frac{\eta \cdot RPM}{9,373 \cdot Torque} = 0,1067 \frac{\eta \cdot RPM}{Torque} , \qquad (24)$$

gdzie:

η – znana lepkość badanej cieczy w określonej temperaturze, [mPa·s lub cP];

RPM – prędkość obrotowa wrzeciona, [obr/min];

TK – współczynnik charakterystyczny dla reometru (stała sprężyny pomiarowej), równy 0,09373[-];

Torque – względny moment skręcający odczytany z reometru w [%].

W przypadku, gdy wrzeciono nie jest w pełni zanurzone w cieczy ER współczynnik SMC, wg wzoru (24), przed wprowadzeniem do programu reometru należy pomnożyć przez współczynnik X (25):

$$X = \frac{\text{Torque}}{\text{Torque niep}} \quad [-] \tag{25}$$

gdzie: Torque – moment skręcający odczytany z reometru przy pełnym zanurzeniu, Torque niep – moment skręcający odczytany z reometru przy niepełnym zanurzeniu.

Stopień zanurzenia wrzeciona teoretycznie nie wpływa na lepkość czy naprężenia styczne, gdyż im mniejsze jest zanurzenie, tym proporcjonalnie mniejszy jest moment

obrotowy "Torque". Stopień zanurzenia wrzeciona nie wpływa również na szybkość ścinania. W praktyce im większe jest zanurzenie, tym mniejszy jest wpływ spodu wrzeciona na wyniki pomiaru, dlatego należy dążyć do tego by pomiary były wykonywane dla pełnego zanurzenia wrzeciona.

**Przykład 1.** Obliczanie wartości współczynnika SMC. Obliczenia przeprowadzono dla oleju mineralnego o nazwie Platinum 15W/40, którego lepkość w temperaturze 20° C wg danych producenta wynosi 199 mPa·s [125].

Badając olej mineralny (jako ciecz wzorcową) w temperaturze  $T=20^{\circ}C$  za pomocą reometru Brookfield DV-III Ultra (o stałej sprężyny TK=0,09373) z przystawką JJ5 (D = 15 mm oraz d = 3,2 mm) przy pełnym zanurzeniu wrzeciona, dla założonej prędkości obrotowej RPM = 250 obr/min otrzymano względny moment skręcający odczytany z reometru wynoszący 8,98%. Stąd wg (24):

SMC = 0,1067 
$$\frac{\eta \cdot \text{RPM}}{\text{Torque}} = \frac{0,1067 \cdot 199 \cdot 250}{8,98} = 591,13$$
 [-]

Wartości współczynnika SMC dla lepkości, jakie można uzyskać przy różnych kombinacjach wrzecion i cylindrów przedstawiono w tabeli 18. Obliczenia wykonano jak w Przykładzie 1, przy czym jako ciecz wzorcową badano również olej hydrauliczny o nazwie HL46 o lepkości wynoszącej 120 [mPa·s] w temperaturze T=20 °C [126]. Tabela 18. Wartości współczynnika SMC dla poszczególnych zestawów

| Lp. | Oznaczenie zestawu | Średnica pojemnika/<br>średnica wrzeciona<br>[mm] | Współczynnik szybkości ścinania<br>SMC |
|-----|--------------------|---|--|
| 1   | JJ1                | 20/3,2  | 618,98                                 |
| 2   | JJ2                | 20/11,7   | 35,87                                  |
| 3   | JJ3                | 17/3,2  | 598,11                                 |
| 4   | JJ4                | 17/11,7   | 30,57                                  |
| 5   | JJ5                | 15/3,2  | 591,13                                 |
| 6   | JJ6                | 15/11,7   | 21,02                                  |
| 7   | JJ7                | 13,5/3,2  | 633,72                                 |
| 8   | JJ8                | 13,5/11,7   | 13,45                                  |

**Uwaga:** Im wyższa jest wartość współczynnika SMC tym jest on mniej dokładny. Wynika to z postaci wzoru (24), w którym stałą wartość dzieli się przez wartość momentu M (patrz str. 84 "Błąd pomiaru").

#### Obliczanie lepkości i naprężenia ścinającego:

Po wpisaniu wartości współczynników SRC oraz SMC do programu reometru przeliczanie zmierzonych wartości RPM [obr/min] oraz Torque [%] na wymagane wartości odbywa się wg wzorów:

- dla szybkości ścinania: 
$$\dot{\gamma} = \text{SRC} \cdot \text{RPM} \quad [1/s],$$
 (26)

- dla lepkości:  $\eta = 9,373 \frac{\text{SMC} \cdot \text{Torque}}{\text{RPM}} \quad [\text{mPa} \cdot \text{s}],$  (27)

- dla naprężeń ścinających:  $\tau = 0,09373 \cdot \text{SMC} \cdot \text{SRC} \cdot \text{Torque} \quad [dyna/cm<sup>2</sup>],$  (28)

#### lub $\tau = 0,009373 \cdot \text{SMC} \cdot \text{SRC} \cdot \text{Torque}$ [Pa]. (29)

**Przykład 2.** Obliczenie wartości szybkości ścinania, lepkości oraz naprężenia stycznego przy pełnym zanurzeniu wrzeciona. Badając ciecz w temperaturze 20 °C za pomocą reometru Brookfield DV-III Ultra (o stałej sprężyny TK=0,09373) i przystawki JJ5 (D = 15 mm oraz d = 3,2 mm), przy pełnym zanurzeniu wrzeciona dla założonej prędkości obrotowej RPM = 250 obr/min otrzymano względny moment skręcający odczytany z reometru wynoszący 8,98%. Dla tej konfiguracji reometru: SRC = 0,2193; SMC = 591,13, stąd odpowiednio wg (26), (27), (28) i (29):

szybkość ścinania:  $\dot{\gamma} = \text{SRC} \cdot \text{RPM} = 0,2193 \cdot 250 = 54,8 [1/s];$ 

lepkość: 
$$\eta = 9,373 \frac{\text{SMC} \cdot \text{Torque}}{\text{RPM}} = 9,373 \frac{591,13 \cdot 8,98}{250} = 199,02[\text{mPa} \cdot \text{s}];$$
  
naprężenie ścinające:  
 $\tau = 0,09373 \cdot \text{SMC} \cdot \text{SRC} \cdot \text{Torque} = 0,09373 \cdot 591,13 \cdot 0,2193 \cdot 8,98 = 109,11[dyna/cm2]$   
 $\tau = 0,009373 \cdot \text{SMC} \cdot \text{SRC} \cdot \text{Torque} = 0,009373 \cdot 591,13 \cdot 0,2192 \cdot 8,98 = 10,9[\text{Pa}]$ .  
Sprawdzenie:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} = 199,02 \cdot 10^{-3} \cdot 54,8 = 10,9$$
[Pa].

**Przykład 3.** Obliczanie wartości szybkości ścinania, lepkości i naprężenia przy niepełnym zanurzeniu wrzeciona. Badając ciecz w temperaturze 20 °C za pomocą reometru Brookfield DV-III Ultra (o stałej sprężyny TK=0,09373) i przystawki JJ5; (D = 15 mm oraz d = 3,2 mm), otrzymano dla prędkości obrotowej RPM = 250 obr/min przy pełnym zanurzeniu wrzeciona względny moment skręcający odczytany z reometru wynoszący 8,98%. Dla tej konfiguracji reometru:

SRC = 0,2192; SMC = 591,13. Stąd odpowiednio wg (26), (27), (28) i (29):

szybkość ścinania:  $\dot{\gamma} = \text{SRC} \cdot \text{RPM} = 0,2193 \cdot 250 = 54,8[1/s];$ 

lepkość: 
$$\eta = 9,373 \frac{\text{SMC} \cdot \text{Torque}}{\text{RPM}} = 9,373 \frac{591,13 \cdot 8,98}{250} = 199,02[\text{mPa} \cdot \text{s}];$$

naprężenia ścinające:

$$\tau = 0,09373 \cdot \text{SMC} \cdot \text{SRC} \cdot \text{Torque} = 0,09373 \cdot 591,13 \cdot 0,2193 \cdot 8,98 = 109,11[\text{dyna/cm}^2]$$

$$\tau = 0,009373 \cdot \text{SMC} \cdot \text{SRC} \cdot \text{Torque} = 0,009373 \cdot 591,13 \cdot 0,2193 \cdot 8,98 = 10,9 \text{ [Pa]};$$

Po zmniejszeniu zanurzenia o połowę (50 %) moment skręcający odczytany z reometru wyniósł 4,98%. Wtedy:

$$X = \frac{\text{Torque}}{\text{Torque niep}} = \frac{8,98\%}{4,98\%} = 1,8 \quad [-];$$

szybkość ścinania:  $\dot{\gamma} = \text{SRC} \cdot \text{RPM} = 0,2193 \cdot 250 = 54,8[1/s];$ 

lepkość: 
$$\eta = 9,373 \frac{(\text{SMC} \cdot X)\text{Torque}}{\text{RPM}} = 9,373 \frac{(591,13 \cdot 1,8) \cdot 4,98}{250} = 198,66[\text{mPa} \cdot \text{s}];$$

naprężenia styczne:

 $\tau = 0,09373 \cdot (SMC \cdot X) \cdot SRC \cdot Torque = 0,09373 \cdot (591,13 \cdot 1,8) \cdot 0,2193 \cdot 4,98 = 108,91[dyna/cm<sup>2</sup>]$  $\tau = 0,009373 \cdot (SMC \cdot X) \cdot SRC \cdot Torque = 0,009373 \cdot (591,13 \cdot 1,8) \cdot 0,2193 \cdot 4,98 = 10,89 [Pa]$ 

#### Błąd pomiaru

Zgodnie z instrukcją obsługi reometru Brookfield DV-III Ultra błąd pomiaru wynosi  $\pm 1$  % pełnego zakresu lepkości oznaczanego Z. Dlatego nie zaleca się wykonywania pomiarów dla wartości momentu skręcającego mniejszej od 5%, gdyż 1% z 5% może dać 20% błędu.

**Przykład 4.** Obliczanie błędu pomiaru lepkości. Badając ciecz w temperaturze 20 °C za pomocą reometru Brookfield DV-III Ultra (o stałej sprężyny TK=0,09373) i przystawki JJ5 (D = 15 mm oraz d = 3,2 mm), dla prędkości obrotowej RPM = 250 obr/min przy pełnym zanurzeniu wrzeciona otrzymano względny moment skręcający odczytany z reometru równy np. 20%. Obliczona lepkość, wg (32), ma np. wartość 300 [mPa·s].

Pełny zakres lepkości Z oblicza się z proporcji:

Stąd Z = 1500 [mPa·s]. Wtedy błąd = 1% · Z = 15 mPa, co stanowi 5% obliczonej lepkości wynoszącej 300 mPa·s.

Wytyczne do sposobu prowadzenia badań.

Najpierw należy przeprowadzić badania wstępne. Pierwszą serię pomiarów należy wykonać dla E = 0. Zaleca się tak wybrać zestaw wrzeciono-cylinder przystawki, by:

- wartość momentu skręcającego "Torque", dla największej prędkości RPM tj. 250 obr/min wrzeciona reometru, była równa od 5% – 15%;
- średnica wrzeciona była większa (ze względu na wyższe wartości szybkości ścinania);
- różnica średnic cylindra D oraz wrzeciona d była jak najmniejsza (ze względu na dokładność wzorów teoretycznych).

Podczas pomiarów należy sprawdzić, czy w całym zakresie prędkości wrzeciono obraca się równomiernie i nie styka się ze ściankami pojemnika.

Drugą serię pomiarów należy wykonać w celu określenia maksymalnej wartości natężenia pola elektrycznego E, jakie może być przyłożone. Wartość napięcia odczytaną z woltomierza zasilacza wysokiego napięcia U przelicza się na wartość E (tab. 16) w oparciu o wzór (20) oraz wytyczne z tabeli 15. Dla przyjętej maksymalnej prędkości obrotowej (np. RPM = 250 obr/min) zwiększa się napięcie podawane z zasilacza do wartości U<sub>max</sub>, przy której wartość momentu skręcającego "Torque" osiągnie wartość 100% (pomiar jest dokonywany do wartości momentu skręcającego wynoszącej 110%). Podczas tego pomiaru należy sprawdzić, czy w całym zakresie prędkości wrzeciono obraca się równomiernie i nie styka się ze ściankami pojemnika. Wartość  $E_{max}$  (obliczoną z napięcia  $U_{max}$ ) dzieli się następnie na kilka wartości, dla których przeprowadza się pomiary zasadnicze. Na przykład dla  $E_{max} = 0.4$  kV/mm można wybrać wartości E = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 kV/mm.

#### 5.3.3.3. Badania stanowiskowe właściwości cieczy ER

#### Zasady bezpieczeństwa.

Z przedstawionymi niżej zasadami bezpieczeństwa muszą bezwzględnie zapoznać się osoby prowadzące badania z użyciem zasilacza wysokiego napięcia HCP 14-6500.

▲ Uwaga! Należy zapoznać się z oryginalną instrukcją obsługi zasilacza HCP 14-6500. Przygotowanie do pracy stanowiska oraz obsługę zasilacza wykonywać zgodnie z zaleceniami tej instrukcji.

4 Wysokie napięcie. Zasilacz HCP 14-6500 wytwarza napięcie wyjściowe o wartości maksymalnej 6500 V i mocy 14 W, co daje maksymalny prąd wyjściowy 2 mA.

↓ Uziemienie. W celu ochrony przed porażeniem elektrycznym przyrząd musi być podłączony do sieci elektrycznej bezpośrednio. Nie wolno stosować przedłużaczy z bezpiecznikami. W celu wyrównania potencjałów elektrycznych należy stosować przewód i gniazdka elektryczne z kołkiem uziemiającym. Zasilacz jest wyposażony w dodatkowy zacisk uziemienia, znajdujący się na tylnej płycie przyrządu. Zacisk ten, w przypadku braku kołka uziemiającego w gniazdku elektrycznym należy bezwzględnie podłączyć do uziemienia.

**Środowisko pracy.** Stanowisko może być użytkowane jedynie w czystym i suchym otoczeniu. Należy upewnić się, że żadne przedmioty oraz ciecze nie mogą się dostać do wnętrza obudowy przez otwory wentylacyjne. Z powodu ryzyka przeskoku iskry elektrycznej stanowisko nie powinno pracować w pobliżu palnych gazów lub oparów.

**Chłodzenie.** Zasilacz jest chłodzony powietrzem przez konwekcję, dlatego należy zapewnić swobodny przepływ powietrza wokół urządzenia.

**Obsługa.** Zabrania się otwierania zasilacza przez użytkownika. Wewnątrz zasilacza występują wysokonapięciowe kondensatory na elementach powielacza napięcia, które mogą być w stanie permanentnego naładowania. Ich dotknięcie może spowodować porażenie wysokim napięciem. Wszelkie podłączanie przewodów wyjściowych należy wykonywać przy wyłączonym zasilaniu zasilacza. Należy sprawdzać przewody połączeniowe pod kątem uszkodzeń izolacji i prawidłowości mocowania wtyków. Wszelkie usterki powinny być usunięte przez wykwalifikowany personel. Wysokie napięcie należy włączać po całkowitym zestawieniu stanowiska badawczego, tylko na czas prowadzonych badań, a następnie napięcie należy wyłączyć. W czasie badań pod napięciem wskazane jest osłonięcie przystawki PCE 11 osłoną z przezroczystej płyty plexi celem odseparowania przystawki z doprowadzonym wysokim napięciem od bezpośredniego dostępu, gdyż może się zdarzyć, że pod wpływem

nieprzewidzianych okoliczności, operator nieświadomie dotknie elementów znajdujących się pod napięciem. Należy unikać zwarć przewodów doprowadzających i przeskoków iskry elektrycznej.

**Podłączenie.** Kabel doprowadzający wysokie napięcie z gniazda wysokiego napięcia, znajdującego się z tyłu zasilacza, do przystawki PCE 11 został wykonany wg zaleceń producenta zasilacza (w sposób przedstawiony w instrukcji obsługi zasilacza) z przewodu współosiowego typu RG 58 przy użyciu wtyku przeznaczonego do pracy przy wysokich napięciach SHV Cable Jack. Ekran przewodu współosiowego łączącego kabel z zasilaczem podłączony jest tylko do wtyku SHV.

Podczas pracy ekran przewodu współosiowego jest na potencjale masy, zabezpieczając obsługującego przed potencjalnym porażeniem wysokim napięciem. Zamknięcie obwodu zasilającego przystawkę PCE 11 następuje zwykłym izolowanym przewodem, podłączonym wtykiem bananowym do gniazda 0 V z tyłu zasilacza.

▲ Uwaga! Podczas pracy z włączonym wysokim napięciem wtyk bananowy przewodu zamykającego obwód zasilania przystawki PCE 11 musi być bezwzględnie podłączony do gniazda 0 V, gdyż po jego odłączeniu w razie zwarcia w przystawce lub zwarcia przez dzielnik pojemnościowy na wtyku i przewodzie może pojawiać się wysokie napięcie. W czasie zwarcia lub przeskoku iskry wewnętrzne kondensatory filtrujące zostają bardzo szybko rozładowane. Prąd wyjściowy jest ograniczony jedynie przez wewnętrzne rezystory zabezpieczające i może osiągać wartość 500 razy większą niż wartość nominalna! Dla zasilacza HCP 14-6500 daje to wartość szczytową ok. 1 A!

#### Prowadzenie badań

Kolejność czynności podczas prowadzenia badań jest następująca:

- Przygotować do pracy reometr Brookfield DV-III Ultra zgodnie z instrukcją obsługi. Przy korzystaniu z programu komputerowego Reocalc 32 v. 2.6 należy wybrać tryb pracy External Control wciskając przycisk 1 na panelu sterowania reometru.
- Wybrać pożądany cylinder (pojemnik na ciecz ER) oraz współpracujące wrzeciono. Cylinder powinien być czysty, bez pozostałości poprzednio badanej cieczy.

▲ Uwaga! Cylindry i wrzeciona należy przemywać benzyną ekstrakcyjną lub acetonem. Do przemywania zabrania się stosowania wody, gdyż jest trudna do usunięcia. Ponadto gromadząc się w szczelinach powoduje zwarcia lub przepływ prądu upływu pod wysokim napięciem.

3. Umocować cylinder w podstawie przystawki PCE 11.

- 4. Wyzerować reometr zgodnie z instrukcją obsługi reometru.
- 5. Zamocować wrzeciono wraz z izolującą zawieszką na osi układu napędowego reometru oraz ramię ze wskaźnikiem poziomu zanurzenia wrzeciona.
- Podsunąć przystawkę z cylindrem pod wrzeciono i po opuszczeniu wrzeciona ustawić ją w takim położeniu, aby uzyskać równomierną szczelinę między elektrodami cylindra i wrzecionem.
- 7. Ustawić i odczytać poziom maksymalnego opuszczenia wrzeciona w pojemniku.
- 8. Napełnić cylinder badaną cieczą ER do takiego poziomu, aby po całkowitym zanurzeniu wrzeciona w badanej cieczy nie nastąpiło przepełnienie pojemnika.
- Podłączyć przewód masowy, z wtykiem bananowym, do gniazda 0 [V] na tylnej ściance zasilacza wysokiego napięcia HCP 14-6500.
- 10. Podłączyć wtyk kabla doprowadzającego wysokie napięcie przystawki do gniazda HV na tylnej ściance zasilacza wysokiego napięcia.

▲ Uwaga! W czasie podłączania przewodów zasilacz powinien być wyłączony z sieci zasilającej.

 Uruchomić reometr, przeprowadzić badania i zarejestrować wyniki pomiarów zgodnie z wymaganymi założeniami, postępując zgodnie z instrukcjami obsługi reometru i zasilacza wysokiego napięcia.

▲ **Uwaga!** W zakładce Spindles programu Reocalc 32 v. 2.6 należy wprowadzić wartości charakterystyczne dla aktualnego skojarzenia cylinder-wrzeciono (oznaczenie JJ.... z Tabeli 15).

12. Po zakończeniu pomiarów obniżyć podawane napięcie do zera i wyłączyć zasilacz wysokiego napięcia, zdemontować pojemnik i usunąć badaną ciecz ER oraz przemyć używany cylinder i wrzeciono benzyną ekstrakcyjną.

▲ Uwaga! Oczyszczenie cylindra z badanej cieczy należy wykonać bezpośrednio po przeprowadzonym badaniu, gdyż zaschnięte resztki cieczy ER są trudne do usunięcia i mogą spowodować przebicia elektryczne lub upływność w używanym cylindrze podczas kolejnych badań.

#### 5.3.3.4. Metodyka badań weryfikacyjnych reometrem Anton Paar

W celu właściwej interpretacji wyników badań elektroreologicznych uzyskanych na zaprojektowanym i zbudowanym stanowisku do badań właściwości ER, opisanym w rozdziale 5.3.3.1, postanowiono skonfrontować je z wynikami uzyskanymi na przyrządzie specjalistycznym produkowanym seryjnie przez renomowaną firmę.

Jak wcześniej wspomniano w związku z bardzo wysoką ceną urządzeń specjalistycznych i brakiem dostępu do nich oraz mało rozpowszechnionymi w Polsce wśród naukowców zagadnieniami wytwarzania i badania cieczy ER, porównawcze badania kontrolne musiały być przeprowadzone w zewnętrznej firmie lub uczelni, która posiada taki przyrząd. W efekcie usilnych poszukiwań, badania takie zrealizowano w Instytucie Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn, na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej. Do weryfikacji uzyskanych wyników badań na zaprojektowanym i zmodyfikowanym stanowisku (rozdz. 5.3.3.1) posłużył znajdujący się tam reometr Physica MCR 101 firmy Anton Paar Germany GmbH (rys. 46).



Rys. 46. Reometr Physica MCR 101 firmy Anton Paar Germany GmbH.

Zastosowany w badaniach ww. reometr posiada następujące parametry techniczne: zakres momentu obrotowego od 0,5  $\mu$ Nm do 125 mNm; odchylenie kątowe od 1 do  $\infty$ ; zakres prędkości obrotowej od 10<sup>-4</sup> min<sup>-1</sup> do 3000 min<sup>-1</sup>; zakres siły normalnej od 0,1 do 30 N; temperatura pracy od -150 do 1000 °C; zakres częstości wymuszenia od 10<sup>-4</sup> Hz do 100 Hz; metoda łożyskowania: powietrzna [118].

W badaniach wykorzystano układ pomiarowy typu płytka-płytka (rys. 50). Składa się on z dwóch metalowych równoległych płytek o średnicy 25 mm. Próbki badanych olejów, cieczy jonowych oraz ich mieszanin umieszczano w szczelinie pomiędzy dwiema płytami, której szerokość wynosiła równo 0,1 mm. W celu zminimalizowania oporów tarcia w trakcie ruchu obrotowego wrzeciona reometru, firma zastosowała rozwiązanie łożyskowania powietrznego, co zniwelowało opory toczenia tradycyjnego łożyska [119]. Badania były prowadzone w temperaturze 25°C.



Rys. 47. Układ pomiarowy typu płytka-płytka

#### Prowadzenie badań

W celu wykonania pomiarów kolejność czynności była następująca:

- 1. Przygotowano do pracy Physica MCR 101 zgodnie z instrukcją obsługi [118].
- 2. Wybrano pożądany układ pomiarowy typu płytka-płytka.
- 3. Płytki przemyto benzyną ekstrakcyjną i acetonem, aby układ pomiarowy był idealnie czysty.
- 4. Wyzerowano reometr zgodnie z instrukcją obsługi reometru.
- 5. Umocowano w urządzeniu na osi układu napędowego wcześniej umytą płytkę.
- Za pomocą pipety naniesiono na płytkę dolną ("stacjonarną") badaną ciecz w takiej ilości żeby pokryła całą powierzchnię.
- 7. Zamknięto obudowę reometru, w której zamocowana jest elektroda doprowadzająca prąd.
- Uruchomiono reometr, w stałej temperaturze T=25<sup>0</sup>C przeprowadzono badania i zarejestrowano wyniki pomiarów zgodnie z wymaganymi założeniami, postępując zgodnie z instrukcjami obsługi reometru i zasilacza wysokiego napięcia.

 Po zakończeniu pomiarów obniżono podawane napięcie do zera i wyłączono zasilacz wysokiego napięcia, zdemontowano płytkę i usunięto badaną ciecz, a płytki pomiarowe przemyto benzyną ekstrakcyjną i acetonem.

Zestawienie wyników badań weryfikacyjnych przedstawiono w rozdziale 6.3.3.

# 5.3.4. Metodyka badań w spektroskopii dielektrycznej wybranych olejów i cieczy jonowych oraz ich mieszanin

Badania, które ogólnie nazwać można spektroskopią dielektryczną, były przeprowadzone w laboratorium Instytutu Fizyki Technicznej w Zakładzie Fizyki i Technologii Kryształów na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT, na analizatorze impedancji firmy Hewlett Packard (USA) typ HP 4192A (rys. 48) w zakresie częstotliwości 100 Hz -10 MHz. Przykładane o różnej wartości stałe pole elektryczne DC (BIAS) (od 0 do 35 V) powodowało możliwość określenia wpływu czynnika zewnętrznego na badaną próbkę. Pole pomiarowe (AC) wynosiło 0,1V. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej (~22°C).



Rys. 48. Analizator impedancji firmy Hewlett Packard (USA) typ HP 4192A

Do wykonania pomiarów zostały użyte komórki z elektrodami ITO (z tlenku cynowoindowego, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> domieszkowane 10% SnO<sub>2</sub>), o rezystancji rzędu 100  $\Omega$ , (rys. 49) [107]. Częstotliwość odcięcia f<sub>0</sub> dla komórek z elektrodami ITO wynosi ok. 400 kHz [107]. Jest to częstotliwość, dla której możliwość ładowania i rozładowania kondensatora ulega zmniejszeniu. Powyżej tej częstotliwości kondensator nie może się w pełni naładować. Częstotliwość odcięcia zależy od pojemności kondensatora C<sub>0</sub> oraz od rezystancji połączeń. Im większa pojemność i rezystancja tym częstotliwość odcięcia jest niższa. W badaniach ze względu na skład i rodzaj badanych cieczy zostały użyte komórki o grubościach 5, 11 i 50 µm.



Rys. 49. Komórka pomiarowa z elektrodami ITO

Komórki pomiarowe składają się z dwóch płytek płasko-równoległego szkła. Na szkło napylone są elektrody, które przyjmują sygnał z analizatora. Do uzyskania różnej grubości komórek pomiarowych używane są tzw. dystansery szklane [114]. Ze względu na specyfikę komórek pomiarowych - do lutowania kontaktów zastosowano lutownicę ultradźwiękową USS 9200 szwajcarskiej firmy MBR Electronics. Przewody doprowadzające sygnał pomiarowy o różnej częstotliwości składają się z posrebrzanej miedzi beztlenkowej o grubości 0,25 mm.

Wspomniany powyżej analizator impedancji mierzy impedancję z badanej próbki. Impedancję charakteryzują rezystancja R (opór bierny) oraz reaktancja X, zwana oporem czynnym [115]. Admitancja Y, jest odwrotnością impedancji i jest reprezentowana przez dwie składowe, czyli część rzeczywistą konduktancję G i część urojoną susceptancję B według wzoru [115]:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R+jX} = G + jB = G + j2\pi fC , \qquad (30)$$

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

Konduktancja G jest miarą podatności elementu na przepływ prądu elektrycznego i przewodności biernej - susceptancji B. Dla znanych wymiarów geometrycznych przewodnika i konduktancji materiału, z jakiego został wykonany, jego konduktywność określa wzór:

$$\sigma = \frac{1 \cdot G}{S} [S/m] \quad , \tag{31}$$

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

Po przekształceniu powyższego wzoru konduktancja (przewodność właściwa) G może być obliczona z poniższego wzoru:

$$G = \frac{S \cdot \sigma}{l} \quad , \tag{32}$$

Z konduktancji G, która jest miarą podatności elementu na przepływ prądu elektrycznego i susceptancji B, czyli przewodności biernej, możemy obliczyć część rzeczywistą przenikalności elektrycznej ε z poniższego wzoru [115]:

$$\varepsilon = \frac{C^+}{C_0} \quad , \tag{33}$$

gdzie:  $\varepsilon$  - część rzeczywista przenikalności elektrycznej, stała dielektryczna; C<sup>+</sup> - zmierzona pojemność w równoległym schemacie zastępczym; C<sub>0</sub> - pojemność pustego kondensatora.

Rezystancję możemy obliczyć z poniższego wzoru:

$$R = \frac{1}{G} \left[ \Omega \right] \quad , \tag{34}$$

W celu prawidłowego wykonania badania należało wykonać następujące czynności:

- Sprawdzić połączenia elektryczne pomiędzy analizatorem, a komputerem rejestrującym wyniki.
- Przygotować odpowiednią komórkę pomiarową (rys. 49). Za pomocą lutownicy ultradźwiękowej nanieść kontakty niskotopliwej cyny. Następnie za pomocą tradycyjnej lutownicy należy połączyć kable pomiarowe do kontaktów.
- 3. Za pomocą analizatora impedancji dokonać pomiaru C<sub>0</sub> pustej komórki pomiarowej.

- 4. Następnie za pomocą cienkiej pipety nanieść na komórkę badaną ciecz i odczekać ok. 20 min., aby komórka została całkowicie napełniona.
- Dokonać pomiaru C<sup>+</sup> komórki napełnionej. Uruchomić komputer do rejestracji danych, wybrać program do badania i postępować zgodnie z instrukcją analizatora impedancji [116].
- 6. Po przeprowadzonym badaniu wyniki zarejestrowane zostają na twardym dysku PC.

Za pomocą przedstawionego poniżej stanowiska (rys. 50) została określona: stała dielektryczna, rezystancja i konduktywność wybranych cieczy jonowych i olejów oraz ich mieszanin, a także ich zmienność w funkcji częstotliwości f stałego pola elektrycznego DC (BIAS) dla różnych wartości przyłożonego napięcia U (0÷35V).



Rys. 50. Stanowisko do badań w spektroskopii dielektrycznej

Zestawienie wyników badań w spektroskopii dielektrycznej oraz ich analizę przedstawiono w rozdziale 6.4.

#### 5.3.5. Metodyka badań mikroskopowych in situ efektu ER w wytworzonych mieszaninach

W celu prawidłowego zrozumienia procesów zachodzących w badanych cieczach elektroreologicznych oraz wytworzonych mieszaninach postanowiono przeprowadzić obserwację mikroskopową. Obserwacja została przeprowadzona na japońskim mikroskopie optycznym NIKON ECLIPSE LV100 (rys.51). Do przeprowadzenia obserwacji zaprojektowano i wykonano "naczynie" z elektrodami oddalonymi od siebie o 2 mm (rys. 52), do którego wlewano ciecz, które dodatkowo zasilane było prądem stałym przez zasilacz wysokonapięciowy firmy FUG Elektronik GmbH HCP 14-6500 (rys.49). Zestaw do obserwacji składał się z: mikroskopu optycznego NIKON ECLIPSE LV100, zasilacza wysokonapięciowego firmy FUG Elektronik GmbH HCP 14-6500, "naczynia" z wklejonymi elektrodami oraz komputera PC do rejestracji obrazu.

Obserwacja była prowadzona w świetle przechodzącym, przy powiększeniu obiektywu 50x z wykorzystaniem techniki jasnego pola w temperaturze pokojowej ok.  $T=25^{0}C$  i wilgotności powietrza ok.55-60%.



Rys. 51. Mikroskop optyczny firmy NIKON ECLIPSE LV100 współpracujący z komputerem



Rys. 52. Naczynie z elektrodami

### Prowadzenie obserwacji

W celu dokonania obserwacji kolejność czynności była następująca:

- 1. Przygotowano do pracy mikroskop firmy NIKON ECLIPSE LV100.
- 2. "Naczynie" do którego wlewano obserwowaną ciecz przemyto benzyną ekstrakcyjną i acetonem, aby układ pomiarowy był idealnie czysty.
- 3. Następnie "naczynie" pomiarowe zostało podłączone do zasilacza wysokiego napięcia i osadzone na statywie mikroskopu.
- 4. Za pomocą pipety wprowadzono do naczynia wybraną ciecz w takiej ilości, żeby pokryła całą powierzchnię pomiędzy elektrodami.
- 5. Przeprowadzono obserwację w zakresie E=0 do 0,4 kV/mm oraz zarejestrowano wyniki pomiarów zgodnie z wymaganymi założeniami.
- Po zakończeniu pomiarów obniżono podawane napięcie do E=0 kV/mm i wyłączono zasilacz wysokiego napięcia, zdemontowano "naczynie" i usunięto za pomocą benzyny ekstrakcyjnej i acetonu badaną ciecz.

Zestawienie wyników obserwacji typowej heterogenicznej cieczy elektroreologicznej oraz wytworzonej homogenicznej mieszaniny przedstawiono w rozdziale 6.5.

### 6 WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH ORAZ ICH ANALIZA

### 6.1. Wyniki badania mieszalności wybranych olejów i cieczy jonowych oraz ich analiza. Wytworzenie mieszanin do badań właściwości

### elektroreologicznych

W tabeli 19 przedstawiono wyniki badań mieszalności, jako podstawę do dalszych badań.

Tabela 19. Wynik badań mieszalności

| Rodzaj<br>cieczy  | Przed wymieszaniem  | Po zmieszaniu  | 2h   | 48h   |
|-------------------|---|--|--|---|
| Y04+CJ001<br>(5%) | Olej Y04 bezbarwny<br>CJ001 bezbarwna<br>Po dodaniu 5% CJ001 do bazy wystąpiło jedno duże skupisko<br>CJ na powierzchni Y04                               | Próbka zmętniała, kolor<br>biały. Struktura jednolita<br>bez wytrąceń.<br>Widoczne pęcherzyki<br>powietrza | Próbka bardziej<br>przejrzysta<br>Widoczne małe skupiska<br>dodanej CJ na powierzchni<br>Y04                   | Próbka przejrzysta<br>Widoczne duże skupisko<br>dodanej CJ na powierzchni<br>Y04                    |
| Y04+CJ008<br>(5%) | Olej Y04 bezbarwny<br>CJ008 bezbarwna<br>Po dodaniu 5% CJ008 do bazy wystąpiło jedno duże skupisko<br>CJ na powierzchni oleju bazowego<br>Kolor bezbarwny | Próbka zmętniała, kolor<br>biały. Struktura jednolita<br>bez wytrąceń.                                     | Próbka bardziej<br>przejrzysta<br>Widoczne małe skupiska<br>dodanej cieczy na<br>powierzchni oleju<br>bazowego | Próbka przejrzysta<br>Widoczne duże skupisko<br>dodanej cieczy na<br>powierzchni oleju<br>bazowego, |
| GP1+CJ001<br>(5%) | Olej GP-1 bezbarwny,<br>CJ006 bezbarwna.<br>Po dodaniu 5% CJ006 do bazy wystąpiło jedno duże skupisko<br>CJ na dnie kolby.<br>Barwa bez zmian.            | Próbka zmętniała, kolor<br>biały. Struktura jednolita<br>bez wytrąceń. Widoczne<br>pęcherzyki powietrza    | Ciecz bardziej przejrzysta<br>Struktura jednolita bez<br>wytrąceń. Widoczne<br>pęcherzyki powietrza            | Ciecz przejrzysta<br>Struktura jednolita bez<br>wytrąceń.   |
| GP1+CJ006<br>(5%) | Olej GP-1 bezbarwny,<br>CJ006 bezbarwna.<br>Po dodaniu 5% CJ006 do bazy wystąpiło jedno duże skupisko<br>CJ na dnie kolby.<br>Barwa bez zmian.            | Próbka zmętniała, kolor<br>biały. Struktura jednolita<br>bez wytrąceń.<br>Widoczne pęcherzyki<br>powietrza | Struktura próbki bardziej<br>przejrzysta. Widoczne<br>małe skupiska dodanej<br>cieczy na dnie kolby.           | Próbka przejrzysta<br>Widoczne duże skupisko<br>dodanej cieczy na dnie<br>oleju bazowego            |

| PAO-6+<br>CJ004 (5%) | Olej PAO-6 bezbarwny,<br>CJ004 bezbarwna.<br>Po dodaniu 5% CJ004 do bazy wystąpiło jedno duże skupisko<br>CJ na dnie kolby.<br>Barwa bez zmian.                | Próbka zmętniała, kolor<br>biały. Struktura jednolita<br>bez wytrąceń.<br>Widoczne duże pęcherzyki<br>powietrza           | Ciecz bardziej przejrzysta<br>Widoczne pęcherzyki<br>powietrza oraz małe<br>skupiska CJ na dnie kolby | Ciecz przejrzysta<br>Widoczne duże skupisko<br>CJ na dnie kolby.<br>Barwa przeźroczysta                                    |
|----------------------|--|---|---|--|
| PAO-6+<br>CJ008 (5%) | Olej PAO-6 bezbarwny,<br>CJ008 bezbarwna.<br>Po dodaniu 5% CJ008 do bazy wystąpiło jedno duże skupisko<br>CJ na dnie kolby.<br>Barwa bez zmian.                | Próbka przejrzysta.<br>Struktura jednolita bez<br>wytrąceń.<br>Widoczne małe pęcherzyki<br>powietrza na powierzchni       | Próbka przejrzysta.<br>Struktura jednolita bez<br>wytrąceń.   | Próbka przejrzysta.<br>Struktura jednolita bez<br>wytrąceń.<br>Kolor przeźroczysty   |
| PAO-6+<br>CJ003 (5%) | Olej PAO-6 bezbarwny,<br>CJ003 bezbarwna.<br>Po dodaniu 5% CJ003 do bazy wystąpiło jedno duże skupisko<br>CJ na dnie kolby.<br>Barwa bez zmian.                | Próbka zmętniała, kolor<br>biały. Struktura jednolita<br>bez wytrąceń. Widoczne<br>pęcherzyki powietrza                   | Próbka bardziej<br>przejrzysta. Struktura<br>jednolita z widocznymi<br>małymi skupiskami CJ.          | Próbka przejrzysta.<br>Widoczne duże skupisko<br>CJ na dnie kolby  |
| SN650+<br>CJ007 (5%) | Olej SN 650 żółty, słomkowy<br>CJ007 bezbarwna.<br>Po dodaniu 5% CJ007 do bazy nastąpiło połączenie, nie można<br>rozróżnić bazy od cieczy<br>Barwa bez zmian. | Próbka posiada kolor<br>słomkowy, struktura bez<br>zmian, widoczne lekkie<br>zmętnienie                                   | Próbka posiada kolor<br>słomkowy, struktura bez<br>zmian, widoczne lekkie<br>zmętnienie               | Próbka posiada kolor<br>słomkowy, struktura bez<br>zmian, widoczne lekkie<br>wytrącenia, skupiska CJ na<br>ściankach kolby |
| SN650+<br>CJ004 (5%) | Olej SN 650 żółty, słomkowy<br>CJ004 bezbarwna.<br>Po dodaniu 5% CJ004 do bazy nastąpiło połączenie, nie można<br>rozróżnić bazy od cieczy<br>Barwa bez zmian. | Próbka posiada kolor<br>słomkowy, struktura bez<br>zmian, widoczne lekkie<br>zmętnienie oraz małe<br>pęcherzyki powietrza | Próbka posiada kolor<br>słomkowy, struktura bez<br>zmian, widoczne lekkie<br>zmętnienie               | Próbka posiada kolor<br>słomkowy , widoczne<br>lekkie wytrącenia CJ na<br>dnie kolby                                       |

Próby mieszalności olejów bazowych i cieczy jonowych zgodnie z przyjętą metodyką opisaną w rozdziale 5.3.1. rozpoczęto od prób mieszalności w mikroskali tzn. poprzez łączenie olejów bazowych i cieczy jonowych na szkiełku zegarkowym. W przypadku, kiedy wydawać by się mogło, że oleje i ciecze jonowe się zmieszały następowały próby mieszalności w kolbach. W tabeli 19 przedstawiono próby mieszalności olejów i cieczy jonowych, które w badaniu wstępnym pozytywnie na pierwszy rzut oka można było uznać za trafione połączenia. Jednak jak widzimy w powyższej tabeli nie wszystkie próby okazały się skuteczne. W większości próba mieszania olejów i cieczy jonowych stała się nieskuteczna. Praktycznie w większości przypadków występowało zjawisko wytrącenia się cieczy jonowych, tzn. ciecz jonowa łączyła się w duże krople i ze względu na większą gęstość od bazy olejowej osiadała na dnie kolby (rys. 53) lub również osadzała na jej ściankach, a w niektórych przypadkach pływała na powierzchni olejów bazowych (rys.54).



Rys. 53. Mieszanina GP1+CJ006 5%



Rys. 54. Mieszanina Y04+CJ008 5%

Po wielu przeprowadzonych próbach w rezultacie uzyskano dwie ciecze o dobrej mieszalności. Pierwszą parą okazał się olej bazowy GP1 i ciecz jonowa CJ001 (rys. 55). Drugim dobrze pasującym do siebie zestawem był olej bazowy PAO-6 i ciecz jonowa CJ008 (rys.56).



Rys. 55. Mieszanina GP1+ CJ001 5%

Rys. 56. Mieszanina PAO+CJ008 5%

W obu przypadkach po wymieszaniu oleju bazowego oraz cieczy jonowych nastąpiło dobre połączenie. Po odczekaniu 48 godz. nie zauważono zmiany barwy. Nie zauważono również wytrąceń cieczy jonowych. W obu przypadkach konsystencja mieszanin okazała się trwała. Wszystkie próby mieszania odbywały się w temperaturze pokojowej. Na kolbach (rys.53÷56) zastosowano zapis skrócony dla cieczy jonowych, tj. CJ6 (CJ006), CJ8 (CJ008) i CJ1 (CJ001).

- 6.2. Wyniki badań podstawowych właściwości fizyko-chemicznych wybranych olejów, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin oraz ich analiza
- 6.2.1. Wyniki wyznaczenia gęstości wybranych olejów, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin oraz ich analiza

Uzyskane wyniki pomiarów gęstości wybranych olejów, cieczy jonowych oraz ich mieszanin, które zostały scharakteryzowane w rozdziale 5.2, przedstawiono w tabeli 20 i graficznie na rysunku 57 jako funkcję  $\rho = f(T)$ . Na podstawie wartości zamieszczonych w tab. 20 zmienność gęstości badanych cieczy może być opisana funkcją liniową typu y = -ax+b, w której y= $\rho$  oraz x=T, natomiast -a jest współczynnikiem kierunkowym prostej określającym spadek gęstości cieczy w funkcji przyrostu temperatury T oraz b wartością odciętą na osi y dla x=0, czyli teoretyczną gęstością tej cieczy w temperaturze T=0.

| Nazwa badanej próbki                             | Temperatura<br>pomiaru<br>T [°C] | Gęstość $\rho \left[\frac{g}{cm^3}\right]$ | Odchylenie standardowe $\delta$ |
|--|----------------------------------|--|---------------------------------|
| Graat  | 25                               | 1,116                                      | 0,0010                          |
| CJ001<br>[CuaharBE/NaO]                          | 40                               | 1,090                                      | 0,0010                          |
|  | 100                              | 1,047                                      | 0,0010                          |
| CJ008  | 25                               | 1,061                                      | 0,0009                          |
| $[CH_{3}(CH_{2})_{5}]_{3}P[N(SO_{2}CF_{3})_{2}]$ | 40                               | 1,048                                      | 0,0011                          |
| $(CH_2)_{13}CH_3$                                | 100                              | 0,997                                      | 0,0010                          |
|  | 25                               | 0,823                                      | 0,0012                          |
| GP-1   | 40                               | 0,814                                      | 0,0009                          |
|  | 100                              | 0,775                                      | 0,0010                          |
|  | 25                               | 0,816                                      | 0,0012                          |
| PAO-6  | 40                               | 0,806                                      | 0,0009                          |
|  | 100                              | 0,769                                      | 0,0006                          |
|  | 25                               | 0,826                                      | 0,0010                          |
| GP-1+CJ001 (5%)                                  | 40                               | 0,817                                      | 0,0009                          |
|  | 100                              | 0,778                                      | 0,0009                          |
|  | 25                               | 0,820                                      | 0,0010                          |
| PAO-6+CJ008 (5%)                                 | 40                               | 0,810                                      | 0,0011                          |
|  | 100                              | 0,772                                      | 0,0009                          |

Tabela 20. Gęstość wybranych olejów, cieczy jonowych oraz ich mieszanin



<u>CJ 001</u>: y = -0,0009x + 1,1317; R<sup>2</sup>=0,9635; <u>CJ 008</u>: y = -0,0009x + 1,0822; R<sup>2</sup>=1,0000;

<u>GP-1</u>: y = -0,0006x + 0,8394; R<sup>2</sup>=0,9998; <u>PAO-6</u>: y = -0,0006x + 0,8313; R<sup>2</sup>=0,9998

<u>GP-1+CJ001 (5%)</u>: y = -0,0006x + 0,8424; R<sup>2</sup>=0,9998; <u>PAO-6+CJ008 (5%)</u>: y = -0,0006x + 0,8358; R<sup>2</sup>=0,9999

Rys. 57. Zależność gęstości olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin od temperatury

W temperaturze  $T=25^{\circ}$ C gęstość ( $\rho$ ) cieczy jonowych wynosiła odpowiednio: dla CJ001, która zawiera anion [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, była to wartość  $\rho=1,116$  g·cm<sup>-3</sup> zaś dla CJ008 z anionem [N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gęstość okazała się niższa i wynosiła  $\rho=1,061$  g·cm<sup>-3</sup>.

W przypadku olejów bazowych: PAO-6 (produkt pochodzenia naftowego, olefina syntetyczna) w temperaturze  $T=25^{\circ}$ C gęstość wynosiła  $\rho = 0,816 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  i była mniejsza w porównaniu z silikonowym olejem bazowym GP-1, którego gęstość wynosiła  $\rho = 0,823 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Dla mieszanin w temperaturze  $T=25^{\circ}$ C gęstość zmierzona przedstawiała się następująco: dla GP-1+CJ001 (5%) gęstość  $\rho=0,826$  g·cm<sup>-3</sup> a dla mieszaniny PAO-6+CJ008 (5%) gęstość była analogicznie niższa i wynosiła  $\rho=0,820$  g·cm<sup>-3</sup>. W obu mieszaninach możemy zauważyć bardzo mały, nieznaczny wzrost gęstości w stosunku do zmierzonych wartości cieczy bazowych ze względu na obecność cieczy jonowych o większej gęstości od oleju bazowego.

Zgodnie z kartami charakterystyk cieczy jonowych [102] [103] podana w temperaturze  $T=25^{\circ}$ C gęstość nieco różni się od gęstości zmierzonej. W przypadku CJ001 wartość gęstości podana w karcie charakterystyki wynosi  $\rho=1,12$  g·cm<sup>-3</sup>, a wartość zmierzona wynosiła  $\rho=1,116$  g·cm<sup>-3</sup>.

W przypadku cieczy jonowej CJ008 wartość gęstości podana w karcie charakterystyki wynosi  $\rho$ =1,068 g·cm<sup>-3</sup>, a wartość zmierzona wynosiła  $\rho$ =1,061 g·cm<sup>-3</sup>. Różnice pomiędzy wartościami deklarowanymi, a zmierzonymi są bardzo małe i nie wpływają na dalszy przebieg badań.

W karcie charakterystyki CJ008 podano, że temperatura zapłonu tej cieczy wynosi  $T_z = 52^{\circ}C$ . Biorąc pod uwagę inne ciecze jonowe, które są z zasady niepalne postanowiono sprawdzić ten produkt. W obawie o samozapłon przy określaniu gęstości w temperaturze 100°C dokonano próby palności CJ008 zgodnie z PN-EN ISO 2719:2016-08 [96]. Po negatywnej próbie zapalenia cieczy CJ008 określono jej gęstość także w temperaturze T=100°C. Jak widać informacje podawane w kartach charakterystyk bywają nieprawdziwe.

Ze względu na bardzo małą zawartość cieczy jonowych w olejach bazowych gęstość mieszanin (GP-1+CJ001 (5%) oraz PAO-6+CJ008 (5%)) wytypowanych do badań ER była niemal identyczna jak gęstość ich olejów bazowych.

# 6.2.2. Wyniki wyznaczania lepkości i wskaźnika lepkości wybranych olejów, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin oraz ich analiza

Uzyskane wyniki pomiarów lepkości oraz obliczone zgodnie z normą [111] wskaźniki lepkości *VI*, cieczy jonowych oraz ich mieszanin, które zostały scharakteryzowane w rozdziale 5.2 przedstawiono w tabeli 21 i graficznie na rysunkach 58, 59 i 60. Charakterystyki  $\eta = f(T)$  oraz v = f(T), na podstawie danych zawartych w tabeli 21, mogą być opisane funkcją wykładniczą typu  $y = ax^{-bT}$ , w której  $y = \eta$  lub v oraz x = T, natomiast -b jest ujemnym wykładnikiem potęgowym określającym spadek lepkości w funkcji przyrostu temperatury T oraz a jest wartością odciętą na osi y dla x=0, czyli teoretycznie lepkością tej cieczy w temperaturze T=0.

| Nazwa badanej<br>próbki               | Temperatura<br>pomiaru<br><i>T</i> [°C] | Lepkość<br>kinematyczna<br>v [ <sup><u>mm<sup>2</sup></u>]</sup> | Odchylenie<br>standardowe<br>δ (v) | Lepkość<br>dynamiczna<br>η [mPa·s] | Odchylenie<br>standardowe<br>$\delta(\eta)$ | VI  |
|---------------------------------------|---|--|------------------------------------|------------------------------------|---|-----|
|                                       | 25                                      | 495,00   | 1,02                               | 552,42                             | 1,11  |     |
| <b>CJ001</b><br>[C13H25BF4N2O]        | 40                                      | 212,00   | 0,67                               | 231,08                             | 0,64  | 110 |
|                                       | 100                                     | 20,20  | 0,13                               | 21,15                              | 0,13  |     |
| СЈ008                                 | 25                                      | 308,43   | 0,55                               | 327,24                             | 0,59  |     |
| $[CH_3(CH_2)_5]_3P$ $[N(SO_2CE_2)_2]$ | 40                                      | 138,84   | 0,80                               | 145,51                             | 0,84  | 127 |
| $(CH_2)_{13}CH_3$                     | 100                                     | 17,98  | 0,05                               | 17,93                              | 0,10  |     |
|                                       | 25                                      | 15,33  | 0,76                               | 12,61                              | 0,49  | 264 |
| GP-1                                  | 40                                      | 10,06  | 0,41                               | 8,18                               | 0,68  |     |
|                                       | 100                                     | 4,67   | 0,25                               | 3,61                               | 0,12  |     |
|                                       | 25                                      | 58,05  | 0,23                               | 47,36                              | 0,24  | 144 |
| PAO-6                                 | 40                                      | 30,42  | 0,13                               | 24,52                              | 0,15  |     |
|                                       | 100                                     | 5,93   | 0,07                               | 4,56                               | 0,07  |     |
|                                       | 25                                      | 20,05  | 0,11                               | 16,56                              | 0,21  | 218 |
| GP-1+CJ001<br>(5%)                    | 40                                      | 13,11  | 0,35                               | 10,67                              | 0,12  |     |
|                                       | 100                                     | 5,57   | 0,06                               | 4,34                               | 0,10  |     |
|                                       | 25                                      | 61,08  | 0,17                               | 50,08                              | 0,22  |     |
| PAO-6+CJ008<br>(5%)                   | 40                                      | 33,23  | 0,43                               | 26,91                              | 0,09  | 140 |
| (370)                                 | 100                                     | 6,93   | 0,08                               | 5,35                               | 0,14  |     |

Tabela 21. Wyniki pomiarów lepkości kinematycznej i dynamicznej, olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin



<u>GP-1+CJ001 (5%)</u>:  $y = 24,662e^{-0.012x}$ ;  $R^2 = 0.9432$ ; <u>PAO-6+CJ008 (5%)</u>:  $y = 113,79e^{-0.028x}$ ;  $R^2 = 0.9929$ 

Rys. 58. Zależność lepkości kinematycznej (v) olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin od temperatury (T)



Rys. 59. Zależność lepkości dynamicznej  $(\eta)$  olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin od temperatury (T)



Rys. 60. Wskaźnik lepkości (VI) olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin

Z uzyskanych w trakcie badań wyników, przedstawionych na rysunku 58, można zauważyć, że najmniejszą wartość lepkości kinematycznej w całym zakresie temperaturowym (25, 40 i 100°C) uzyskał olej silikonowy GP-1. Jego wartość wynosiła odpowiednio dla 25°C:  $v=15,33 \text{ mm}^2/\text{s}; 40^\circ\text{C}: v=10,06 \text{ mm}^2/\text{s} \text{ oraz w } 100^\circ\text{C}: v=4,67 \text{ mm}^2/\text{s}.$  Druga cieczą o bardzo niskiej lepkości kinematycznej okazała się mieszanina wspomnianego już oleju GP-1 z domieszką 5% cieczy jonowej CJ001. Wartość v wynosiła odpowiednio: w 25°C:  $v = 20.05 \text{ mm}^2/\text{s}; w 40^\circ\text{C}: v = 13.11 \text{ mm}^2/\text{s} \text{ oraz } w 100^\circ\text{C}: v = 5.57 \text{ mm}^2/\text{s}. \text{ Z} \text{ analogii wynika},$ że uzyskane dla mieszaniny wartości nie mogły dużo odbiegać od wyników dla cieczy bazowych ze względu na małą 5% obecność CJ w oleju bazowym. Cieczą o najwyższej lepkości kinematycznej okazała się CJ001, której wartość v wynosiła odpowiednio: w 25°C: v =495 mm<sup>2</sup>/s; w 40°C: v=212 mm<sup>2</sup>/s oraz w 100°C: v=20,20 mm<sup>2</sup>/s. CJ008 w porównaniu do CJ001 okazała się mniej lepka i jej wartości lepkości kinematycznej przedstawiają się następująco: w 25°C: v=308,43 mm<sup>2</sup>/s; w 40°C: v=138,84 [mm<sup>2</sup>/s] oraz w 100°C: v=17,98 mm<sup>2</sup>/s. Baza olejowa PAO-6 uplasowała się pośrodku wspomnianych wyżej olejów i cieczy jonowych; wartości v dla te bazy przedstawiają się następująco: w  $25^{\circ}$ C:  $v=58,05 \text{ mm}^2/\text{s}; w 40^\circ\text{C}: v=30,42 \text{ mm}^2/\text{s} \text{ oraz } w 100^\circ\text{C}: v=5,93 \text{ mm}^2/\text{s}. W \text{ przypadku mieszaniny}$ 5% CJ008 oraz PAO-6 wartość nieznacznie się zmieniła i przyjęła wartości: w 25°C: v=61,08 mm<sup>2</sup>/s; w 40°C: v=33,23 mm<sup>2</sup>/s oraz w 100°C: v=6,93 mm<sup>2</sup>/s. Wpływ na tak małe zmiany lepkości kinematycznej dla mieszaniny była obecność 5% CJ008, której wartość lepkości kinematycznej w całej rozpiętości temperatur jest wyższa od oleju bazowego PAO.

Lepkość dynamiczna cieczy newtonowskich jest iloczynem lepkości kinematycznej oraz gęstości badanej cieczy. W przypadku kiedy gęstość ( $\rho$ ) przyjmuje wartość <1 to wartość liczbowa lepkości dynamicznej jest mniejsza od wartości lepkości kinematycznej, a w przypadku kiedy  $\rho$ >1 to wartość liczbowa lepkości dynamicznej jest wyższa od wartości lepkości kinematycznej.

Na podstawie otrzymanych wyników przedstawionych w tabeli 21 oraz na rysunku 59 możemy zauważyć, że najniższą wartością lepkości dynamicznej w temp. 25, 40 i 100°C miał olej bazowy GP-1. Drugą z kolei najniższą wartość przyjęła mieszanina GP-1 z CJ001 5%, dla której wartości przedstawiają się następująco: w 25°C:  $\eta$ =16,56 [mPa·s]; w 40°C:  $\eta$ =10,67 mPa·s oraz w 100°C:  $\eta$ =4,34 mPa·s. Trzecią badaną cieczą o najniższej wartości lepkości dynamicznej okazał się olej bazowy PAO-6, którego wartości  $\eta$  przedstawiały się następująco: w 25°C:  $\eta$ =47,36 mPa·s; w 40°C:  $\eta$ =24,52 mPa·s oraz w 100°C:  $\eta$ =4,56 mPa·s. Kolejną cieczą, która uplasowała się na miejscu czwartym była mieszanina PAO-6 i CJ008 5% której wartości przedstawiały się następująco: w 25°C:  $\eta$ =5,35 mPa·s. Dla wszystkich wymienionych powyżej olejów bazowych oraz ich mieszanin wartość gęstości  $\rho$  była mniejsza od 1, a wartości liczbowe lepkości kinematycznej były wyższe od wartości lepkości dynamicznej.

Dla CJ001 w całym zakresie temperatur wartość gęstości ( $\rho$ ) była wyższa od 1 i lepkość kinematyczna była niższa od wartości lepkości dynamicznej, która wynosiła odpowiednio: w 25°C:  $\eta$ =552,42 mPa·s; w 40°C:  $\eta$ =231,08 mPa·s oraz w 100°C:  $\eta$ =21,15 mPa·s.

Po analizie wyników dla CJ008 sytuacja przedstawia się nieco inaczej niż dla wcześniej wspomnianej CJ001. W temperaturze 25 i 40°C wartość gęstości ( $\rho$ ) wynosi, więcej niż 1, zatem wartość liczbowa lepkości kinematycznej jest niższa od wartości liczbowej lepkości dynamicznej, która osiągnęła wartość: w 25°C:  $\eta$ =327,24 mPa·s, a w 40°C:  $\eta$ =145,51 mPa·s. Zaś dla temperatury 100°C gęstość spada poniżej wartości 1, zatem wartość liczbowa lepkości kinematycznej jest wyższa niż wartość liczbowa lepkości dynamicznej, która wynosiła:  $\eta$ =17,93 mPa·s. W przypadku CJ008 wartość gęstości w 100°C jest bliska 1 dlatego też wartości liczbowe obu lepkości są do siebie bardzo zbliżone w tej temperaturze.

Dzięki uzyskanym wynikom lepkości kinematycznej w funkcji temperatury można było obliczyć wskaźnik lepkości badanych cieczy (rys.60). Dla wszystkich olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin wartość wskaźnika lepkości przekraczała wartość 100. W rezultacie oznacza to dużą odporność na zmiany lepkości w funkcji temperatury. Wysokie wskaźniki lepkości dla badanych cieczy wskazują na małe zmiany lepkości v dla przedziału temperatur od 40 do 100°C. Z badanych cieczy najniższą lepkość kinematyczną

w temp. 25°C uzyskał olej silikonowy GP-1(15,33 mm<sup>2</sup>/s), który w rezultacie uzyskał najwyższy wskaźnik lepkości wynoszący 264.

Wartości uzyskanych wskaźników lepkości przedstawiają się następująco: najniższą wartość osiągnęła CJ001(110) <CJ008(127) <PAO-6+CJ008(5%)(140) <PAO-6(144) <GP-1+CJ001 (5%) (218) <GP-1(264). Jak widać wytworzone do badań właściwości ER mieszaniny miały wskaźniki lepkości tylko nieznacznie mniejsze od ich olejów bazowych, a ich lepkość była niemal taka sama jak olejów bazowych, co świadczy o właściwym ich doborze.

## 6.2.3. Wyniki oceny zdolności polaryzacyjnej wybranych olejów, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin oraz ich analiza

Uzyskane wyniki pomiarów zdolności polaryzacyjnej inaczej mówiąc współczynnika załamania światła ( $n_D$ ) w temperaturze 25 i 60°C, wybranych olejów, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin, których metodyka została opisana w rozdziale 5.3.2.3. przestawiono w tabeli 22 oraz graficznie na rysunku 61.

Zgodnie ze wzorem (35) została również obliczona i podana w tabeli 22 oraz graficznie na rysunku 62 refrakcja właściwa r<sub>D</sub> dla temperatury 25°C.

$$r_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}, \, [\text{cm}^3/\text{g}] \quad ,$$
 (35)

gdzie:

*n*- współczynnik załamania światła;  $\rho$ - gęstość badanej cieczy.

| Nazwa badanej<br>próbki | Współczynnik<br>n <sub>D</sub> dla 25°C | Współczynnik<br>n <sub>D</sub> dla 60°C | Gęstość<br>[g∙cm <sup>-3</sup> ]<br>w temp. 25°C | Refrakcja<br>właściwa<br>r <sub>D</sub> [cm <sup>3</sup> /g] |
|-------------------------|---|---|--|--|
| CJ001                   | 1,4308                                  | 1,4228                                  | 1,116  | 0,2317   |
| CJ008                   | 1,4480                                  | 1,4398                                  | 1,061  | 0,2523   |
| GP-1                    | 1,4039                                  | 1,3920                                  | 0,823  | 0,2971   |
| PAO-6                   | 1,4558                                  | 1,4398                                  | 0,816  | 0,3298   |
| GP1+CJ001 (5%)          | 1,4061                                  | 1,3942                                  | 0,826  | 0,2978   |
| PAO-6+CJ008<br>(5%)     | 1,4540                                  | 1,4379                                  | 0,820  | 0,3302   |

Tabela 22. Wyniki pomiarów współczynnika załamania światła oraz refrakcji właściwej olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin



Rys. 61. Współczynnik załamania światła  $n_{\rm D}$ olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin



Rys. 62. Refrakcja właściwa  $r_{\rm D}$ olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin
Na podstawie zebranych w tabeli 22 wartości współczynników załamania światła n<sub>D</sub> można stwierdzić, że najwyższą wartość współczynnika załamania światła uzyskał węglowodorowy olej bazowy PAO-6, tj. n<sub>D</sub>=1,4558, którego wartość gęstości wynosiła  $\rho$ =0,816 g·cm<sup>-3</sup>. Natomiast refrakcja właściwa PAO-6 nie była najwyższa, właśnie z powodu najmniejszej gęstości, osiągnęła drugą wśród badanych cieczy wartość r<sub>D</sub>= 0,3298 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>.

Drugą najwyższą wartość n<sub>D</sub> wykazała mieszanina PA0-6+CJ008 (5%), tj. 1,4540. Natomiast refrakcja właściwa dla tej mieszaniny okazała się najwyższa, dzięki zawartości polarnej CJ008 o znacznej gęstości i przyjęła wartość r<sub>D</sub>= 0,3302 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Współczynnik złamania światła CJ008 okazał się trzeci co do wielkości i wyniósł n<sub>D</sub>=1,4480 przy małej wartości refrakcji właściwej r<sub>D</sub>= 0,2523 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Wpływ na to miała duża gęstość CJ008, której wartość była równa  $\rho$ = 1,061 g·cm<sup>-3</sup> w temp. 25°C.

Czwartym, co do wartości wynikiem współczynnika załamania światła n<sub>D</sub> charakteryzowała się ciecz jonowa CJ001, dla której wartość n<sub>D</sub>=1,4308. Ze względu na najwyższą wśród badanych cieczy wartość gęstości  $\rho$ = 1,116 g·cm<sup>-3</sup> jej refrakcja właściwa okazała się najniższa i wyniosła r<sub>D</sub>= 0,2317 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>.

Najniższy współczynnik załamania światła n<sub>D</sub> miał olej GP-1 na bazie silikonu, dla którego wartość tego współczynnika znacznie odbiegała od pozostałych cieczy i wynosiła tylko n<sub>D</sub>=1,4039. Jednak, ze względu na bardzo małą gęstość  $\rho$ = 0,823 g·cm<sup>-3</sup> (zbliżoną do PAO-6) jego refrakcja właściwa okazała się dużo wyższa w porównaniu np. z CJ001 i wynosiła r<sub>D</sub>= 0,2971 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>.

Nieznacznie wyższy od GP-1 współczynnik załamania światła zanotowano dla mieszaniny GP-1+CJ001 (5%), tj. n<sub>D</sub>=1,4061. Ten niewielki wzrost spowodowany został domieszką polarnej cieczy jonowej CJ001 o dużej gęstości. Zatem, w wyniku właśnie przeprowadzonego doboru cieczy, uzyskano mieszaniny o większej refrakcji właściwej niż ich oleje bazowe.

## 6.3 Wyniki badań właściwości elektroreologicznych wytworzonych mieszanin oraz ich analiza

#### 6.3.1. Wyniki badań rozruchowych na zaprojektowanym stanowisku z reometrem Brookfielda oraz ich analiza

Po zbudowaniu stanowiska do badania cieczy ER opisanego w rozdziale 5.3.3, przystąpiono do badań rozruchowych, które potwierdziłyby poprawność oraz prawidłowość działania układu pomiarowego. Do badań początkowych (rozruchowych) została użyta

komercyjna dwufazowa ciecz elektroreologiczna LID3354s angielskiej firmy SMART TECHNOLOGY LTD składająca się z cząstek polimerowych o średnicy rzędu kilkudziesięciu  $\mu$ m i oleju silikonowego (udział objętościowy fazy stałej  $\phi_0=0,375$ ) [113].

Badania prowadzone były zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 5.3.3. oraz instrukcją obsługi reometru.

| Nazwa<br>badanej<br>próbki | Natężenie<br>pola<br>elektrycznego<br>E [kV/mm] | Prędkość<br>obrotowa<br>wrzeciona<br>[obr/min] | Naprężenia<br>ścinające<br>τ [Pa] | Szybkość<br>ścinania<br>γ΄ [1/s] | Lepkość<br>η [mPa·s] | Odchylenie<br>standardowe<br>$\delta$ |
|----------------------------|---|--|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
|                            | 0   |  | 0,29                              | 1.07                             | 271,03               | 0,50                                  |
|                            | 0,1   | -  | 8,34                              |                                  | 7794,39              | 0,32                                  |
|                            | 0,2   | 5  | 17,91                             | 1,07                             | 16738,32             | 0,27                                  |
|                            | 0,3   |  | 48,71                             |                                  | 40850,47             | 0,67                                  |
|                            | 0   |  | 1,09                              | 5,35                             | 203,74               | 0,14                                  |
|                            | 0,1   | 25   | 9,28                              |                                  | 1734,58              | 0,02                                  |
|                            | 0,2   | 25   | 20,35                             |                                  | 3803,74              | 0,16                                  |
|                            | 0,3   |  | 53,43                             |                                  | 9986,91              | 0,37                                  |
|                            | 0   | 75   | 2,75                              | 16,05                            | 171,34               | 0,19                                  |
| LID3354s                   | 0,1   |  | 10,43                             |                                  | 649,84               | 0,24                                  |
| JJ1                        | 0,2   |  | 26,06                             |                                  | 1623,68              | 0,11                                  |
|                            | 0,3   |  | 63,48                             |                                  | 3830,53              | 0,38                                  |
|                            | 0   |  | 5,04                              | 32,1                             | 157,01               | 0,55                                  |
|                            | 0,1   | 150  | 12,96                             |                                  | 403,74               | 0,42                                  |
|                            | 0,2   | 150  | 32,83                             |                                  | 1022,74              | 0,15                                  |
|                            | 0,3   |  | 78,43                             |                                  | 2349,84              | 0,29                                  |
|                            | 0   |  | 6,33                              |                                  | 118,32               | 0,17                                  |
|                            | 0,1   | 250  | 14,91                             | <b>-</b>                         | 278,69               | 0,22                                  |
|                            | 0,2   |  | 41,93                             | 53,5                             | 783,74               | 0,78                                  |
|                            | 0,3   |  | 94,29                             |                                  | 1519,43              | 0,38                                  |

Tabela 23. Wyniki pomiarów elektroreologicznych cieczy ER LID3354s



Rys. 63. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla cieczy ER LID3354s



 $\frac{\dot{\gamma} = 1,07 \text{ 1/s}: \text{ y} = 468,52\text{ x}^2 + 0,2819\text{ x} + 0,8779 \text{ R}^2 = 0,9937; \\ \dot{\gamma} = 5,35 \text{ 1/s}: \text{ y} = 622,06\text{ x}^2 - 18,538\text{ x} + 2,0494 \\ \text{R}^2 = 0,9885; \\ \dot{\gamma} = 16,05 \text{ 1/s}: \text{ y} = 693,35\text{ x}^2 - 16,16\text{ x} + 3,3427 \text{ R}^2 = 0,9966; \\ \dot{\gamma} = 32,01 \text{ 1/s}: \text{ y} = 867,13\text{ x}^2 - 29,093\text{ x} \\ + 5,5857 \text{ R}^2 = 0,998; \\ \dot{\gamma} = 53,5 \text{ 1/s}: \text{ y} = 769,23\text{ x}^2 + 21,139\text{ x} + 6,0279 \text{ R}^2 = 0,9995. \end{aligned}$ 

Rys. 64. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$ od natężenia pola elektrycznego E dla cieczy ER LID3354s



<u>LID3354s 0kV/mm</u>: y=282,58x<sup>-0,194</sup>; R<sup>2</sup>=0,9501; <u>LID3354s 0,1kV/mm</u>: y=7749x<sup>-0,856</sup>; R<sup>2</sup>=0,9965; <u>LID3354s 0,2kV/mm</u>: y=15813x<sup>-0,787</sup>; R<sup>2</sup>=0,9908; <u>LID3354s 0,3kV/mm</u>: y=41306x<sup>-0,827</sup>; R<sup>2</sup>=0,9978. Rys. 65. Zależność lepkości  $\eta$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla cieczy ER LID3354s

Na rysunku 63. przedstawiono zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla badanej cieczy ER LID3354s w obecności pola elektrycznego E=0-0,3 kV/mm. Badanie JJ1 było prowadzone zestawie (tab.15) stałej temperaturze 22°C. W przy Z uzyskanych wyników badań (tab.23) możemy zauważyć, że badana ciecz ER w przypadku E>0 zachowuje się jak ciecz opisywana modelem Binghama  $\tau = \eta_p \dot{\gamma} + \tau_0$ . W przypadku braku działania pola elektrycznego, kiedy E= 0 kV/mm, ciecz ta zachowuje się jak typowa ciecz Newtonowska, gdy  $\tau = \eta \dot{\gamma}$ . Wraz ze wzrostem szybkości ścinania naprężenia ścinające przyjmują wartości nawet dwudziestokrotnie wyższe od wartości początkowej, tj. dla  $\dot{\gamma} = 1.07$ s<sup>-1</sup> (najmniejsza rejestrowana prędkość ścinania na reometrze) uzyskano  $\tau$ = 0,29 Pa, a dla maksymalnej szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 53,5 \text{ s}^{-1}$  naprężenia ścinające osiągnęły wartość  $\tau_{max} =$  6,33 Pa. Dla przyłożonego pola elektrycznego o wartości E=0,1 kV/mm, przy najmniejszej wartości szybkości ścinania, tj.  $\dot{\gamma} = 1,07 \text{ s}^{-1}$ , wartość naprężeń ścinających wynosiła  $\tau = 8,34$  Pa, co stanowi ponad trzydziestokrotny wzrost w stosunku do  $\tau$  przy E=0 kV/mm, czyli granica plastyczności badanej cieczy znacznie wzrosła w stosunku do wartości początkowej. Z kolei dla tego samego natężenia pola elektrycznego E=0,1 kV/mm wartość naprężeń ścinających wzrastała wraz ze wzrostem szybkości ścinania ale wartość końcowa naprężeń była tylko około dwukrotnie wyższa od wartości początkowej i wynosiła  $\tau_{max}=14,91$  Pa.

Wraz z dalszym wzrostem natężenia pola elektrycznego E, wartość początkowa naprężeń ścinających znacznie wzrastała, co stanowi prawie 70-krotny wzrost w stosunku do wartości początkowej dla E=0. Dla E=0,2 kV/mm przy najmniejszej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  = 1,07 s<sup>-1</sup> uzyskano wartość napreżenia ścinajacego  $\tau$ = 17.91 Pa. Przy tym nateżeniu pola elektrycznego E=0,2 kV/mm możemy również zauważyć, że ze wzrostem szybkości ścinania wzrastała wartość naprężeń ścinających i przy maksymalnej wartości  $\dot{\gamma} = 53.5 \text{ s}^{-1}$  uzyskano podobny ponad dwukrotny wzrost naprężeń ścinających tj.  $\tau_{max}$  = 41,93 Pa. Podobny przebieg ma charakterystyka  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , gdy działało natężenie pola elektrycznego E=0,3 kV/mm. Przy tym natężeniu początkowa wartość naprężeń ścinających, dla najmniejszej szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 1,07 \text{ s}^{-1}$  była równa  $\tau = 43,71$  Pa, co stanowi około 170-krotny wzrost w stosunku do wartości początkowej przy E=0. Podobnie jak przy innych wartościach E>0 dla największej wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ =53,5 s<sup>-1</sup>, uzyskano dwukrotny wzrost naprężeń, gdy  $\tau_{max}$ = 81,29 Pa. Zatem, na zmianę naprężeń ścinających w funkcji szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  zdecydowany wpływ ma pole elektryczne, które oddziałuje na dany układ. W przypadku oddziaływania pola elektrycznego na ciecz ER naprężenia ścinające nie są tak podatne na zmiany jak w przypadku braku obecności pola elektrycznego.

Na rysunku 64. przedstawiono zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od natężenia pola elektrycznego E dla cieczy ER LID3354s. Z uzyskanych wyników badań (tab.23) możemy zauważyć, że dla najmniejszej szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 1,07 \text{ s}^{-1}$  bez obecności pola elektrycznego gdy E=0 kV/mm, naprężenia ścinające przyjmują wartość  $\tau=0,29$  Pa. Przy tej samej szybkości ścinania wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego E, naprężenia ścinające rosną i przy maksymalnej wartości przy E=0,3 kV/mm, wartość naprężenia ścinającego wynosi  $\tau=43,71$  Pa, co stanowi 150-krotny wzrost w porównaniu kiedy na badaną ciecz nie działo pole elektryczne. Dla szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 5,35 \text{ s}^{-1}$  bez działania pola elektrycznego wartość naprężeń

ścinających wynosi  $\tau$ =1,09 Pa, która w również wzrasta gdy pole elektryczne przyjmuje coraz większe wartości E. W efekcie przy maksymalnej wartości E=0,3 kV/mm wartość napreżeń ścinających wynosi  $\tau$ =53,43 Pa co stanowi 50-krotny wzrost do wartości początkowej. Przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  =16,05 s<sup>-1</sup> wartość początkowa naprężeń ścinających  $\tau$ =2,75 Pa przy E=0, jednak przy natężeniu pola elektrycznego E=0,3 kV/mm wartość naprężenia ścinającego równa była 7=61,48 Pa. W tym przypadku zauważono 22-wzrost naprężeń ścinających od wartości początkowych. Przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  =32,1 s<sup>-1</sup> przy E=0 wartość naprężenia ścinającego równa była  $\tau$ =5.04 Pa, jednak przy E=0,3 kV/mm wartość naprężenia ścinającego równa była  $\tau$ =75,43 Pa, co analogicznie stanowi 15-krotny wzrost naprężenia ścinającego do wartości początkowej. Przy najwyższej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  =53,5 s<sup>-1</sup> wartość naprężeń ścinających przyjmowała wartości minimalne, tj.  $\tau$ =6,33 Pa przy E=0, jednak dla E=0,3kV/mm wartość naprężeń ścinających miała wartość  $\tau$ =81,29, co stanowi ok. 12-krotny wzrost do wartości początkowej. Bez względu na wartość szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ , wraz ze wzrostem pola elektrycznego E wartości naprężenia ścinającego  $\tau$  rosną. Najwyższy wzrost  $\tau$  jest widoczny dla najmniejszej wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ , tj. dla najmniejszej prędkości obrotowej wrzeciona która wynosiła 5 obr/min, który wynosił 140-wzrost do wartości początkowej. Analogicznie dla najwyższej wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ , tj. przy największej prędkości obrotowej, która wynosiła 250 obr/min, przy rosnącym polu elektrycznym w zakresie E=0-0,3 kV/mm, zauważono najmniejszy wzrost wartości naprężeń ścinających  $\tau$  w stosunku do wartości początkowych i wyniósł 12-krotną różnię wartości.

Dla stałej prędkości obrotowej i tym samym dla stałej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ , wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego naprężenia ścinające wyraźnie rosną. Procesy te powodują zmianę sprężystości oraz lepkości (rys. 65). Bez obecności pola elektrycznego, tzn. gdy E=0, przy najmniejszej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  =1,07 s<sup>-1</sup>, wartość lepkości dynamicznej wynosiła  $\eta$ =271,03 mPa·s, przy E=0,1kV/mm lepkość wzrosła do  $\eta$ =7794,39 mPa·s zaś dla E=0,2 kV/mm lepkość wynosiła  $\eta$ =16738,32 mPa·s, a najwyższą wartość lepkości uzyskano przy E=0,3 kV/mm i  $\dot{\gamma}$ =1,07 s<sup>-1</sup>, tj. wynosi  $\eta$ =40850,47 mPa·s. Zatem możemy zauważyć około 150-krotny wzrost lepkości dynamicznej badanej cieczy ER LID3354s. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  widoczny jest gwałtowny spadek wartości lepkości dynamicznej. Rzeczywiste wartości lepkości obrotowej trzpienia reometru równej 250 [obr/min] oraz co za tym idzie maksymalnej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ =53,5 s<sup>-1</sup> (przy tej prędkości

obrotowej był wzorcowany Reometr Brookfielda). Przy najwyższej szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 53,5 \text{ s}^{-1}$  i E=0, wartość lepkości dynamicznej cieczy LID3354s wyniosła  $\eta = 118,32 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Uzyskaną wartość lepkości potwierdza karta charakterystyki LID3354s [113], w której producent podaje wartość lepkości dynamicznej  $\eta = 110 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , lecz w T=30°C. Wpływ na różnicę pomiędzy uzyskaną wartością lepkości, a przedstawioną w karcie charakterystyki [113] miała temperatura, w której przeprowadzano badanie, a w tym przypadku różnica temperatur wynosiła 8°C. Przy max. prędkości obrotowej trzpienia 250 [obr/min] dla E=0,3 kV/mm, wartość lepkości wynosiła  $\eta = 1650,27 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  co stanowi 14-krotny wzrost lepkości dynamicznej w stosunku do wartości  $\eta$  przy E=0.

W trakcie badań próbowano uzyskać wyższe wartości natężenia pola elektrycznego E>0,3 kV/mm i zaobserwować jakie wartości naprężeń ścinających będzie przyjmowała ciecz ER oraz jaka będzie lepkość lecz ze względu na ograniczenia zakresu pomiarowego posiadanego urządzenia Brookfield DV-III Ultra nie było takiej możliwości.

Na podstawie bezpośredniej obserwacji pracy zaprojektowanego urządzenia z reometrem Brookfielda oraz uzyskanych wyników badań rozruchowych można wnioskować, że urządzenie działa poprawnie i może być wykorzystane do badania cieczy ER.

Przedstawiony na rys.44. "Zestaw badawczy" został zgłoszony 25 czerwca 2015 r. do Urzędu Patentowego RP (UPRP) pod numerem zgłoszenia W124200 i 10.02.2017 r. UPRP udzielił Prawa Ochronnego na rzecz Wojskowej Akademii Technicznej (zał.1-5).

## 6.3.2 Wyniki badań właściwości elektroreologicznych wytworzonych mieszanin oraz ich analiza

Wyniki pomiarów dla wytworzonych mieszanin, GP1+CJ001 oraz PA06+CJ008 przedstawiono w tabeli 24, 25 oraz na rysunkach nr od 66 do 71 .

W trakcie wstępnych pomiarów uzyskanych mieszanin okazało się, że przyjęte mieszaniny o 5% zawartości cieczy jonowych w cieczach bazowych, mają zbyt dużą przewodność elektryczną i już przy małych wartościach natężeniach pola elektrycznego następowało przebicie elektryczne – zwarcie. W związku z powyższym do badań efektu ER zmniejszono zawartość cieczy jonowych w cieczy bazowej do 2% uzyskując wstępnie pozytywny efekt. Badania prowadzone były zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 5.3.3. oraz instrukcją obsługi reometru Brookfield DV-III Ultra.

| Nazwa<br>badanej<br>próbki | Natężenie<br>pola<br>elektrycznego<br>E [kV/mm] | Prędkość<br>obrotowa<br>wrzeciona<br>[obr/min] | Naprężenia<br>ścinające<br>τ [Pa] | Szybkość<br>ścinania Ż<br>[1/s] | Lepkość<br>η [mPa·s] |
|----------------------------|---|--|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------|
|                            | 0   |  | 0,44                              |                                 | 128,57               |
|                            | 0,1   | 5  | 0,95                              | 4,20                            | 261,90               |
|                            | 0,2   | 5  | 1,43                              | 7 -                             | 435,71               |
|                            | 0,3   |  | 0,45                              |                                 | 130,95               |
|                            | 0   | 25   | 0,81                              |                                 | 39,08                |
|                            | 0,1   |  | 1,63                              | 20.98                           | 77,69                |
|                            | 0,2   |  | 2,30                              | _ • ,, • •                      | 109,63               |
|                            | 0,3   |  | 0,81                              |                                 | 38,61                |
|                            | 0   | 75   | 1,40                              | 62,93                           | 22,25                |
| GP1+CJ001                  | 0,1   |  | 2,35                              |                                 | 33,53                |
| (2%) JJ8                   | 0,2   |  | 2,83                              |                                 | 44,97                |
|                            | 0,3   |  | 1,44                              |                                 | 22,88                |
|                            | 0   |  | 2,33                              |                                 | 18,51                |
|                            | 0,1   | 150  | 2,98                              | 125.85                          | 23,68                |
|                            | 0,2   | 150  | 3,45                              | 120,00                          | 27,41                |
|                            | 0,3   |  | 2,35                              |                                 | 18,67                |
|                            | 0   |  | 3,34                              |                                 | 15,92                |
|                            | 0,1   | 250  | 3,80                              | 209.75                          | 18,12                |
|                            | 0,2   |  | 4,33                              |                                 | 20,64                |
|                            | 0,3   |  | 3,39                              |                                 | 16,02                |

Tabela 24. Wyniki pomiarów mieszaniny GP1+CJ001



 $\underbrace{0 \text{ kV } y = 0,014x + 0,481R^2 = 0,9953; \underbrace{0,1 \text{ kV } y = 0,014x + 0,526 \text{ } R^2 = 0,9987; \underbrace{0,2 \text{ kV } y = 0,0129x + 1,2483}_{R^2 = 0,9486; \underbrace{0,3 \text{ kV } y = 0,0127x + 1,7931 \text{ } R^2 = 0,9369}$ 

Rys. 66. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla mieszaniny GP1+CJ001



 $\underline{V\acute{scin}=4.2 [1/s] \ y = 0,6441e^{1.0784x} \ R^2 = 0,0682; \ \underline{V\acute{scin}=20.98 [1/s] \ y = -57,75x^2 + 17,995x + 0,7095 \ R^2 = 0,8704; } \\ \underline{V\acute{scin}=62.93 [1/s] \ y = -58,5x^2 + 18,15x + 1,33 \ R^2 = 0,934; \ \underline{V\acute{scin}=125.85 [1/s] \ y = -43,75x^2 + 13,655x + 2,2605 \\ R^2 = 0,8898; \ \underline{V\acute{scin}=209,75 [1/s] \ y = -34x^2 + 11x + 3,265 \ R^2 = 0,8146 }$ 

Rys. 67. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$ od natężenia pola elektrycznego E dla mieszaniny GP1+CJ001



 $\underline{\text{GP1+CJ001 0kV/mm}}; \ y=238,47x^{-0.535}; \ R^{2}=0.9641; \ \underline{\text{GP1+CJ001 0.1 kV/mm}}; \ y=676,66x^{-0.7}; \ R^{2}=0.9952; \\ \underline{\text{GP1+CJ001 0.2 kV/mm}}; \ y=1331.5x^{-0.806}; \ R^{2}=0.9988; \\ \underline{\text{GP1+CJ001 0.3 kV/mm}}; \ y=241.33x^{-0.536}; \ R^{2}=0.9626. \\ \underline{\text{GP1+CJ001 0.3 kV/mm}}; \ y=241.33x^{-0.536}; \ x=26.536. \\ \underline{\text{GP1+CJ001 0.3 kV/mm}}; \ y=241.33x^{-0.536}; \ x=26.536. \\ \underline{\text{GP1+CJ001 0.3 kV/mm}}; \ y=241.33x^{-0.536}; \ x=26.536. \\ \underline{\text{GP1+CJ001 0.3 kV/mm}}; \ y=26.536. \\ \underline{\text{GP1+CJ$ 

Rys. 68. Zależność lepkości  $\eta$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla mieszaniny GP1+CJ001

Na rysunku 66 przedstawiono zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla badanej mieszaniny GP1+CJ001 w obecności pola elektrycznego od E=0÷0,3 kV/mm. Badanie było prowadzone w zestawie JJ8 (tab.15) przy stałej temperaturze pokojowej 22°C. Badana mieszanina w początkowej fazie przy braku działania pola elektrycznego E=0 wykazywała charakter już wcześniej opisywanej cieczy Binghama, gdy  $\tau = \eta_p \dot{\gamma} + \tau_0$ , chociaż jej naprężenie graniczne ( $\tau_o$ ) miało małą wartość ok.  $\tau_o = 0,5$  Pa. W obecności pola elektrycznego, do wartości E = 0,2 kV·mm<sup>-1</sup>, charakterystyka reologiczna  $\tau = f(\dot{\gamma})$  tej cieczy mogła być opisana równaniem Herschela-Bulkey'a ( $\tau = m_1 \cdot \dot{\gamma} n_1 + \tau_0$ ) przy  $n_1 < 1$ , typowym dla lepkoplastycznej cieczy pseudoplastycznej. W trakcie prowadzonych badań, zwiększając nateżenie pola elektrycznego do wartości E=0.3 kV/mm nastapił ujemy efekt ER. Dla wartości E=0,3 kV/mm badana ciecz zachowywała się ponownie jak ciecz Binghama (pomimo działania pola elektrycznego E). Dla najmniejszej szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 4,2 \text{ s}^{-1} \text{ i } \text{E} = 0 \text{ kV/mm wartość}$ naprężenia ścinającego wyniosła  $\tau_{max}=0,44$  Pa. Przy maksymalnej wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  = 209,75 s<sup>-1</sup> wartość naprężenia ścinającego wyniosła  $\tau_{max}$  = 3,34 Pa. Widoczny jest prawie 9-krotny wzrost naprężeń ścinających  $\tau$  w stosunku do wartości początkowych badanej mieszaniny. Dla przyłożonego pola elektrycznego o wartości E=0,1 kV/mm, przy najmniejszej wartości szybkości ścinania, tj.  $\dot{\gamma} = 4.2$  s<sup>-1</sup>, wartość naprężeń ścinających wynosiła  $\tau = 0.95$  Pa, co stanowi dwukrotny wzrost w stosunku do  $\tau$  przy E=0 kV/mm, czyli granica plastyczności badanej cieczy wzrosła w stosunku do wartości poczatkowej. Z kolei dla natężenia pola elektrycznego E=0,1 kV/mm wartość naprężeń ścinających również wzrastała wraz ze wzrostem szybkości ścinania i wartość końcowa naprężeń była około czterokrotnie wyższa od wartości początkowej i wynosiła  $\tau_{max}$ =3,80 Pa.

Zwiększając natężenie pola elektrycznego do wartości E=0,2 kV/mm, wartość początkowa naprężeń ścinających również wzrosła i wyniosła  $\tau$ =0,08 Pa dla  $\dot{\gamma}$  = 4,2 s<sup>-1</sup>. Podobnie jak w przypadku poprzednim zauważyć można, że wraz ze wzrostem szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  następuje wzrost naprężeń ścinających  $\tau$  w porównaniu do wartości początkowych. Najwyższa wartość naprężeń ścinających dla badanej mieszaniny wyniosła  $\tau$ =4,33 Pa przy E=0,2 [kV/mm] oraz najwyższej wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  zdecydowany wpływ ma pole elektryczne, które oddziałuje na dany układ.

W trakcie prowadzenia kolejnych badań tj. zwiększając natężenie pola elektrycznego do wartości E= 0,3 kV/mm nastąpił wcześniej wspomniany ujemny efekt ER. W porównaniu do poprzednich doświadczeń, gdzie wraz ze zwiększającym się natężeniem pola elektrycznego E wzrastała wartość naprężeń ścinających  $\tau$ , to w tym przypadku było całkowicie odwrotnie. W całym zakresie szybkości ścinania tj.  $\dot{\gamma} = 4,2 \div 209,75 \text{ s}^{-1}$  wartość naprężeń ścinających dla E=0 była zbliżona do wartości kiedy na próbkę oddziaływało pole elektryczne o natężeniu E=0,3 kV/mm. W efekcie wartości naprężeń ścinających  $\tau$  przy stałej prędkości obrotowej  $\dot{\gamma}$  były porównywalne dla E=0 oraz E=0,3 kV/mm.

Na rysunku 67 przedstawiono zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od natężenia pola elektrycznego E dla mieszaniny GP1+CJ001. Z uzyskanych wyników badań (tab.25) możemy zauważyć, że dla najmniejszej szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 4.2 \text{ s}^{-1}$  gdy nie działa na próbkę natężenie pola elektrycznego E=0 kV/mm, naprężenie ścinające  $\tau_{min}$ =0,44 Pa. Przy tej samej szybkości ścinania, wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego E>0, naprężenia ścinające  $\tau$  rosną lecz tylko do wartości E=0,2 kV/mm i wartość naprężeń ścinających wynosiła  $\tau_{max}$ =1,43 Pa co stanowi trzykrotny wzrost do wartości początkowej. Zwiększając natężenie pola elektrycznego przy tej samej szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 4.2 \text{ s}^{-1}$ , zaobserwowano spadek naprężeń ścinających, którego wartość przy E= 0,3 kV/mm wynosiła  $\tau_{min}$ =0,45 Pa, czyli wróciła do wartości początkowej, gdy na próbkę nie działało pole elektryczne E=0. Najwyższą wartość naprężenia ścinającego  $\tau$ =4,33 Pa uzyskano dla najwyższej szybkości ścinania tj.  $\dot{\gamma} = 209,75$  [1/s] kiedy na próbkę działało natężenie pola elektrycznego o wartości E=0,2 kV/mm.

Na rysunku 68. przedstawiono zależność lepkości  $\eta$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  badanej mieszaniny GP1+CJ001. Z uzyskanych wyników pomiarów zauważyć można, że przy natężeniu pola elektrycznego E=0 [kV/mm] wraz ze wzrostem szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  wartość lepkości maleje. Przy najwyższej wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 209,75$  [1/s] wartość lepkości dynamicznej dla badanej mieszaniny równa jest  $\eta$ =15,92 [mPa·s]. Przy tej samej max. szybkości ścinania, (bo przy 250 [obr/min] został skalibrowany przyrząd) wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego E=0,1 oraz 0,2 [kV/mm], lepkość dynamiczna wzrastała i wynosiła odpowiednio  $\eta$ =18,12 oraz 20,64 [mPa·s]. Po zwiększeniu E do 0,3 [kV/mm], wartość lepkości dynamicznej badanej mieszaniny była równa  $\eta$ =16,02 [mPa·s]. Dodatni efekt ER został "utracony" i dalsze badania oraz zwiększanie natężenia pola elektrycznego nie przyniosły wzrostu lepkości. Wartość lepkości *η* przy E=0,3 [kV/mm] okazała się porównywalna do wartości lepkości przy E=0 [kV/mm].

| Nazwa<br>badanej<br>próbki | Natężenie<br>pola<br>elektryczneg<br>o<br>E [kV/mm] | Prędkość<br>obrotowa<br>wrzecion<br>a<br>[obr/min] | Naprężenia<br>ścinające<br>τ [Pa] | Szybkość<br>ścinania $\dot{\gamma}$ [1/s] | Lepkość<br>η [mPa·s] |
|----------------------------|---|--|-----------------------------------|---|----------------------|
|                            | 0   |  | 0,18                              |   | 67,41                |
|                            | 0,1   | 5  | 1,25                              | 2.67                                      | 468,16               |
|                            | 0,2   | 5  | 2,48                              | 2,07                                      | 1247,19              |
|                            | 0,3   |  | 0,19                              |   | 71,16                |
|                            | 0   |  | 0,84                              |   | 63,01                |
|                            | 0,1   | 25<br>75   | 2,69                              | 13 33                                     | 186,80               |
|                            | 0,2   |  | 4,70                              | 15,55                                     | 323,33               |
|                            | 0,3   |  | 0,83                              |   | 63,01                |
|                            | 0   |  | 2,27                              |   | 56,78                |
| PAO6+CJ00                  | 0,1   |  | 4,72                              | 30.08                                     | 105,55               |
| 8 (2%) JJ6                 | 0,2   |  | 6,94                              | 55,50                                     | 131,06               |
|                            | 0,3   |  | 2,28                              |   | 57,03                |
|                            | 0   |  | 4,28                              |   | 53,53                |
|                            | 0,1   | 150  | 6,61                              | 79.95                                     | 73,29                |
|                            | 0,2   | 150  | 8,89                              | 19,95                                     | 89,93                |
|                            | 0,3   |  | 4,57                              |   | 53,78                |
|                            | 0   |  | 6,63                              | -   | 49,66                |
|                            | 0,1   | 250  | 8,21                              | 133 50                                    | 60,75                |
|                            | 0,2   | 230  | 10,41                             | 155,50                                    | 74,31                |
|                            | 0,3   |  | 6,89                              |   | 49,89                |

Tabela 25. Wyniki pomiarów mieszaniny PAO6+CJ008



 $\underbrace{0 \ kV}_{0,9985; 0.3 \ kV}_{0,9985; 0.3 \ kV}_{0,1 \ kV}_{0,1$ 

Rys. 69. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla mieszaniny PAO6+CJ008



 $\frac{V \pm 26}{1} = -84x^{2} + 2646x - 0004 R^{2} = -08108; \\ \frac{V \pm 26}{1} = -143x^{2} + 4488x + 0538 R^{2} = -143x^{2} + 4488x^{2} + 4488x^$ 

Rys. 70. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$ od natężenia pola elektrycznego E dla mieszaniny PAO6+CJ008



<u>PAO6+CJ008 0kV/mm</u>: y=74,438x<sup>-0,077</sup>; R<sup>2</sup>=0,9571; <u>PAO6+CJ008 0,1 kV/mm</u>: y=779,84x<sup>-0,54</sup>; R<sup>2</sup>=0,9994; <u>PAO6+CJ008 0,2 kV/mm</u>: y=2560,4x<sup>-0,784</sup>; R<sup>2</sup>=0,9966; <u>PAO6+CJ008 0,3 kV/mm</u>: y=73,956x<sup>-0,074</sup>; R<sup>2</sup>=0,9483. Rys. 71. Zależność lepkości  $\eta$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla mieszaniny PAO6+CJ008

W tabeli 25 zestawiono wyniki pomiarów drugiej badanej mieszaniny PAO6+CJ008. Ze względu na inną lepkość badanej mieszaniny zastosowano do badania zestaw badawczy JJ6 (tab.15). PAO-6 + CJ 008 o lepkości  $\eta = 50,08$  mPa·s w temperaturze 25 °C, w której różnica lepkości pomiędzy CJ 008 ( $\eta = 327,24$  mPa·s) a PAO-6 ( $\eta = 47,36$  mPa·s) wynosiła niemal dwa razy mniej niż w poprzedniej cieczy, tj. 279,88 mPa·s, zachowywała się, przy E = 0, jak ciecz newtonowska ( $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ ). W obecności pola elektrycznego (do wartości E=0,2 kV·mm<sup>-1</sup>) charakterystyka reologiczna  $\tau = f(\dot{\gamma})$  tej cieczy mogła być opisana równaniem Ostwalda-de Waele ( $\tau = m^2 \dot{\gamma}^n_2$ ) przy n<sub>2</sub> < 1 typowym dla lepkiej cieczy pseudoplastycznej.

Dla E=0 kV/mm i najniższej szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = 2,67 \text{ s}^{-1}$ , wartość naprężeń ścinających była równa  $\tau$ =0,18 Pa. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ , naprężenia ścinające wzrastają i max. ich wartość wynosi  $\tau$ =6,63 Pa. Przy E=0 [kV/mm] naprężenia ścinające  $\tau$  przyjmują czterdziestokrotny wzrost wartości w porównaniu do wartości początkowych. Dla E= 0,1 kV/mm naprężenia ścinające  $\tau$  wynoszą od 1,25 do 8,21 Pa, co stanowi ok. sześciokrotny wzrost w funkcji szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ . Bardzo widoczny efekt ER, możemy zauważyć przy natężeniu pola elektrycznego E=0,2 kV/mm. Wartość początkowa naprężenia ścinającego  $\tau$  przy najmniejszej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  wynosi  $\tau$ =2,48 Pa. Podobnie jak przy poprzednich badaniach naprężenia ścinające rosną wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Przy najwyższej prędkości obrotowej wartość  $\tau_{max}$ =10,41 Pa, co stanowi trzykrotny wzrost w stosunku do wartości początkowej. Przy kolejnych próbach uzyskania jeszcze silniejszego efektu ER, czyli po zwiększaniu natężenia pola elektrycznego do E=0,3 kV/mm, osiągnięto efekt "ujemny:. Wartości naprężeń ścinających niezależnie od prędkości obrotowej wrzeciona, osiągnęły poziom zarejestrowany przy E=0 kV/mm (rys.69).

Na rysunku 70 przedstawiono zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od natężenia pola elektrycznego E dla mieszaniny PAO6+CJ008. Z uzyskanych wyników (tab.25) możemy zauważyć, że dla najmniejszej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  =2,67 s<sup>-1</sup> przy E=0 V, naprężenia ścinające przyjmują wartość  $\tau$ =0,18 Pa. Przy tej samej szybkości ścinania wraz ze wzrostem pola elektrycznego E, naprężenia ścinające rosną, lecz tylko do wartości E=0,2 kV/mm. Przy tej wartości natężenia pola elektrycznego E oraz najmniejszej szybkości ścinania wartość naprężeń ścinających  $\tau$ =2,48 Pa, co stanowi sześciokrotny wzrost w porównaniu do wartości początkowych kiedy na mieszaninę nie działo pole elektryczne E. Zwiększając natężenie pola elektrycznego do wartość  $\tau$ =0,19 Pa porównywalną do wartości, kiedy na mieszaninę nie działo natężenie pola elektrycznego E. Dla największej szybkości ścinania tj.  $\dot{\gamma}$  =133,5 s<sup>-1</sup>, gdy na mieszaninę nie działo pole elektryczne E=0 wartość naprężeń ścinających  $\tau$ =6,63 Pa, wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego E, wartość naprężeń ścinających rosła.

Przy E=0,2 kV/mm wartość naprężeń ścinających wzrosła kilkukrotnie w stosunku do wartości początkowej, gdy na mieszaninę nie działało natężenie pola elektrycznego E i wynosiła  $\tau$ =9,32 Pa. Przy natężeniu pola elektrycznego E=0,3 kV/mm wartość naprężeń ścinających zmalała do wartości początkowej i wynosiła  $\tau$ =10,41 Pa. Podobnie jak poprzednio nastąpił ujemny efekt.

Na rysunku 71 przedstawiono zależność lepkości  $\eta$  w funkcji szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  drugiej mieszaniny tj. PAO6+CJ008. Przy E=0 kV/mm zarejestrowano bardzo małe różnice lepkości  $\eta$  w funkcji szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ . Dla najniższej wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ =2,67 s<sup>-1</sup> lepkość  $\eta$ =67,41 mPa·s, a dla max. wartości  $\dot{\gamma}$ =133,5 s<sup>-1</sup> wartość spadła nieznacznie i wyniosła  $\eta$ =49,89 mPa·s. Bardzo dobrze widoczny efekt ER możemy zauważyć już przy bardzo niskiej wartości natężenia pola elektrycznego. Przy E=0,1 kV/mm i  $\dot{\gamma}$ =2,67 s<sup>-1</sup>, lepkość  $\eta$ =468,16 mPa·s, zaś dla max. wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ =133,5 s<sup>-1</sup> wartość wzrosła o ok. 20% w stosunku kiedy natężenie pola elektrycznego wynosiło E=0 kV/mm.

Najwyższą wartość lepkości dynamicznej zarejestrowano przy E=0,2 kV/mm. Przy najmniejszej wartości szybkości ścinania, lepkość  $\eta$ = 1247,19 mPa·s. Przy najwyższej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ =133,5 s<sup>-1</sup> lepkość  $\eta$ =74,31 mPa·s. Biorąc pod uwagę wartość lepkości przy E=0 kV/mm, która przypomnijmy wynosiła  $\eta$ =49,66 mPa·s, zauważamy około 50% wzrost lepkości. Przy próbie uzyskania jeszcze większego efektu ER, poprzez zwiększanie E do 0,3 kV/mm nie zarejestrowano wzrostu lepkości, podobnie jak w poprzedniej mieszaninie zanotowano efekt odwrotny. Przy E=0,3 kV/mm zarejestrowano bardzo zbliżone wartości lepkości do wyników początkowych uzyskanych przy E=0 kV/mm.

Analizując uzyskane wyniki badań (tab. 24 i tab. 25) należy uznać, że obie mieszaniny (GP-1 + CJ 001 oraz PAO-6 + CJ 008) wykazały odmienne charakterystyki reologiczne  $\tau$ =f ( $\dot{\gamma}$ ), zarówno w przypadku braku oddziaływania zewnętrznego pola elektrycznego (E = 0), jak i w obecności tego pola (E > 0).

Pierwsza z mieszanin, tj. GP-1 + CJ001 o lepkości 15,56 mPa·s w temperaturze 25°C, w której różnica lepkości pomiędzy CJ 001 ( $\eta = 552,42 \text{ mPa·s}$ ), a GP-1 ( $\eta = 12,61 \text{ mPa·s}$ ) wynosiła aż 539,81 mPa·s, zachowywała się, przy braku oddziaływania pola elektrycznego, jak ciecz Binghama ( $\tau = \eta_p \cdot \dot{\gamma} + \tau_o$ ) – chociaż jej naprężenie graniczne ( $\tau_o$ ) miało małą wartość około  $\tau_o = 0,5$  Pa. W obecności pola elektrycznego, do wartości E = 0,2 kV·mm<sup>-1</sup>, charakterystyka reologiczna  $\tau = f(\dot{\gamma})$  tej cieczy mogła być opisana równaniem Herschela-Bulkey'a ( $\tau = m_1 \cdot \dot{\gamma}^{n_1} + \tau_o$ ) przy  $n_1 < 1$ , typowym dla lepkoplastycznej cieczy pseudoplastycznej.

Druga mieszanina, tj. PAO-6 + CJ 008 o lepkości  $\eta$  = 50,08 mPa·s w temperaturze 25°C, w której różnica lepkości pomiędzy CJ 008 ( $\eta$ = 327,24 mPa·s) a PAO-6 ( $\eta$  = 47,36 mPa·s)

wynosiła niemal dwa razy mniej niż w poprzedniej cieczy, tj. 279,88 mPa·s, zachowywała się przy E = 0, jak ciecz newtonowska ( $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ ). W obecności pola elektrycznego (do wartości  $E = 0,2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ ) charakterystyka reologiczna  $\tau = f(\dot{\gamma})$  tej cieczy mogła być opisana równaniem Ostwalda-de Waele ( $\tau = m \dot{\gamma}^{-n_2}$ ) przy  $n_2 < 1$  typowym dla lepkiej cieczy pseudoplastycznej.

Zaobserwowano jedną wspólną właściwość dla obydwu badanych mieszanin, mianowicie przy zwiększonym natężeniu pola elektrycznego do wartości  $E = 0.3 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ ich charakterystyki reologiczne  $\tau = f(\dot{\gamma})$  odpowiadały tym, które miały one bez oddziaływania pola elektrycznego, tzn., gdy E = 0. Zatem, w przypadku mieszaniny GP-1 + CJ 001 zmiany naprężenia ścinającego ( $\tau$ ) w funkcji przyrostu szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ) znów można było opisać równaniem Binghama. Natomiast w przypadku mieszaniny PAO-6 + CJ 008 znów można było zastosować równanie Newtona. W obu przypadkach wartość lepkości dynamicznej ( $\eta$ ) znów odpowiadała wartości występującej przy E = 0. Maksymalne wartości lepkości w wyniku działania pola elektrycznego uzyskiwano w obu przypadkach przy najmniejszych szybkościach ścinania, gdy natężenie pola elektrycznego wynosiło  $E = 0.2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . W przypadku mieszaniny GP-1 + CJ 001 była to wartość  $\eta = 435,71$  mPa·s, która przy tej samej szybkości ścinania była niemal 2,5 razy większa od lepkości rejestrowanej przy braku oddziaływania pola elektrycznego, gdy  $\eta = 128,57$  mPa·s (tab. 24). Natomiast w przypadku mieszaniny PAO-6 + CJ 008 której składniki są bardziej polarne aniżeli GP-1 + CJ 001, efekt działania pola elektrycznego był większy. Uzyskano przyrost lepkości do wartości  $\eta = 1247,19$  mPa·s, która była większa niemal 20 razy od wartości ( $\eta$ ) przy braku pola elektrycznego (tab. 25). W funkcji dalszego przyrostu szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ) efekt ER obydwu cieczy gwałtownie malał do ~ 30 % wzrostu lepkości mieszaniny GP-1 + CJ001, w stosunku do lepkości przy E = 0, gdy maksymalna osiągana przez wiskozymetr szybkość ścinania wynosiła  $\dot{\gamma} = 209.75 \text{ s}^{-1}$ (tab. 24) oraz do ~ 50 % wzrostu lepkości mieszaniny PAO-6 + CJ 008, w stosunku do lepkości przy E = 0, gdy możliwa do uzyskania szybkość ścinania wynosiła  $\dot{\gamma}$  = 133,5 s<sup>-1</sup> (tab. 25). Zależało to m.in. od zastosowanego zestawu "trzpień obrotowy / cylinder" umożliwiającego zrealizowanie badań w optymalnych warunkach (tab. 15). W obydwu przypadkach dalsze podwyższanie natężenia pola elektrycznego nie powodowało kolejnego wzrostu lepkości cieczy, lecz powrót do wartości wyjściowej: w przypadku mieszaniny GP-1 + CJ 001 do wartości  $\eta = 16,02$  mPa·s, a w przypadku PAO-6 + CJ 008 do wartości  $\eta = 49,89$  mPa·s (tab. 24, tab. 25). Kolejne próby wywołania efektu ER w tych samych próbkach mieszanin nie były już możliwe.

#### 6.3.3 Wyniki weryfikacyjnych badań właściwości elektroreologicznych reometrem Anton Paar wytworzonej mieszaniny oraz ich analiza

Wyniki pomiarów weryfikacyjnych dla wytworzonej mieszaniny GP1+CJ001 przedstawiono w tabeli 26 oraz rysunku 98. Badania prowadzone były na reometrze Anton Paar Psychica MCR 101 zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 5.3.3.4.

| Napięcie U [V]<br>Natężenie pola<br>elektrycznego E<br>[V/mm] | Naprężenie<br>ścinające<br>τ [Pa] | Czas<br>t [s] | Lepkość<br>η [Pa·s] | Lepkość<br>uśredniona<br>η [Pa·s] |
|---|-----------------------------------|---------------|---------------------|-----------------------------------|
|   | 1.32                              | 21.6          | 0.211               |                                   |
|   | 1.29                              | 27.4          | 0.204               |                                   |
|   | 1.24                              | 33.1          | 0.197               |                                   |
| 0   | 1.22                              | 38.9          | 0.194               | 0 195                             |
| 0   | 1.21                              | 44.6          | 0.193               | 0,175                             |
| -   | 1.19                              | 50.4          | 0.189               | _                                 |
| -   | 1.18                              | 56.1          | 0.188               | _                                 |
|   | 1.16                              | 61.9          | 0.185               |                                   |
| -   | 1.41                              | 85.4          | 0.228               | _                                 |
|   | 1.40                              | 91.1          | 0.223               | -                                 |
|   | 1.3/                              | 96.9          | 0.218               | -                                 |
| 10  | 1.35                              | 103           | 0.215               | - 0,215                           |
|   | 1.34                              | 108           | 0.212               | -                                 |
|   | 1.31                              | 114           | 0.209               | -                                 |
|   | 1.31                              | 140           | 0.208               | -                                 |
|   | 1.50                              | 155           | 0.207               |                                   |
|   | 1.00                              | 161           | 0.200               |                                   |
|   | 1.57                              | 166           | 0.240               |                                   |
| 20  | 1.52                              | 172           | 0.241               |                                   |
| 20  | 1.40                              | 172           | 0.233               | 0,238                             |
|   | 1.17                              | 184           | 0.239               | 7                                 |
|   | 1.42                              | 189           | 0.226               |                                   |
| -   | 1.41                              | 195           | 0.224               |                                   |
|   | 1.95                              | 211           | 0.310               |                                   |
|   | 1.87                              | 217           | 0.296               |                                   |
|   | 1.77                              | 222           | 0.280               |                                   |
| 20  | 1.70                              | 228           | 0.269               | 0.260                             |
| 50  | 1.64                              | 234           | 0.260               | 0,209                             |
|   | 1.59                              | 240           | 0.252               |                                   |
|   | 1.55                              | 245           | 0.246               | _                                 |
|   | 1.52                              | 251           | 0.242               |                                   |
|   | 1.95                              | 262           | 0.345               |                                   |
| -   | 1.87                              | 268           | 0.347               | _                                 |
| -   | 1.77                              | 274           | 0.336               | _                                 |
| 40  | 1.70                              | 280           | 0.314               | 0.312                             |
|   | 1.64                              | 285           | 0.300               |                                   |
| -   | 1.59                              | 291           | 0.297               | -                                 |
| -   | 1.55                              | 297           | 0.283               | -                                 |
|   | 1.52                              | 302           | 0.275               |                                   |
|   | 1.53                              | 312           | 0.242               | -                                 |
| -   | 1.42                              | 318           | 0.225               | _                                 |
| 60  | 1.30                              | 220           | 0.213               | 0.216                             |
| 00  | 1.33                              | 225           | 0.212               | 0,210                             |
|   | 1.01                              | 300           | 0.209               | -                                 |
|   | 1.20                              | 3/7           | 0.206               | 1                                 |
|   | 1.22                              | 362           | 0.200               |                                   |
|   | 1 10                              | 367           | 0.122               | 1                                 |
|   | 1 19                              | 373           | 0.189               | 1                                 |
| 80  | 1 19                              | 379           | 0.190               | 0,191                             |
|   | 1.20                              | 385           | 0.191               |                                   |
| ľ   | 1.21                              | 390           | 0,193               | 1                                 |
|   | 1.19                              | 396           | 0.190               |                                   |

| Tab | ela 26. ' | Wyniki | pomiarów | miesza | niny ( | GP1+CJ00 | 1 z reometru | Antor | 1 Paar |
|-----|-----------|--------|----------|--------|--------|----------|--------------|-------|--------|
|     | Naniaa    |        |          |        |        |          |              |       |        |

\_\_\_\_



Rys. 72. Zależność lepkości  $\eta$  w czasie t dla mieszaniny GP1+CJ001 podczas skokowego przyrostu napięcia zasilającego układ

W celu uzyskania całkowitej pewności co do właściwej interpretacji wyników uzyskanych za pomocą zmodyfikowanego wiskozymetru Brookfielda (rys. 66-67), szczególnie w zakresie zanikającego efektu ER przy  $E = 0.3 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , przeprowadzono badanie weryfikacyjne mieszaniny GP-1 + CJ 001 specjalistycznym reometrem produkowanym seryjnie przez renomowaną firmę. W efekcie poszukiwań uzyskano taką możliwość w Instytucie Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej, gdzie znajduje się reometr Physica MCR 101 firmy Anton-Paar GmbH. Sposób pomiaru tym przyrządem jest odmienny w porównaniu z wiskozymetrem Brookfielda. Elektrodami w tym reometrze są dwie równoległe metalowe płytki, o średnicy 5 mm, przemieszczające się względem siebie ruchem obrotowo-oscylacyjnym, pomiędzy którymi znajduje się badana ciecz ER. Szerokość szczeliny pomiędzy płytkami wynosiła 0,1 mm (rys. 47).

W tabeli 26 oraz na rysunku 72 przedstawiono wyniki badań weryfikacyjnych dla mieszaniny GP1+CJ001. Wyniki badań weryfikacyjnych były przeprowadzone dla jednej z mieszanin z uwagi na wysoki koszt zakupu cieczy jonowych oraz słabą dostępność tych cieczy na rynku komercyjnym.

Sposób pomiaru reometrem Brookfileda opisanym w rozdziale 5.3.3.4 odbiega od sposobu prowadzenia pomiaru na reometrze Anton Paar Physica MCR 101. W reometrze Brookfielda następuje ruch obrotowy, zaś w reometrze Physica MRC 101 następuje ruch oscylacyjny, a rejestrowane przez programy do obsługi dane różnią się rejestrowanymi parametrami. Na rysunku 72 przedstawiono zarejestrowaną zależność lepkości  $\eta$  [Pa·s] w funkcji czasu pomiaru [t] s dla zakresu napięcia elektrycznego U=0÷80 V (tj. E=0÷0,8 kV/mm).

W początkowej fazie badania napięcie elektryczne wynosiło U=0 V, średnia zarejestrowana lepkość mieszaniny GP1+CJ001 wyniosła  $\eta$ = 0,195 Pa·s. Następnie napięcie elektryczne zwiększano skokowo (co ok. 50 s - po znacznym spadku lepkości i naprężeń ścinających w tym obszarze) przy U=10 V średnia odnotowana lepkość wynosiła  $\eta$ =0,215 Pa·s; przy U=20 V,  $\eta$ =0,238 Pa·s; dla U=30 V,  $\eta$ = 0,269 Pa·s. Najwyższą wartość lepkości średniej odnotowano dla U= 40 V, która wyniosła  $\eta$ =0,312 Pa·s. Przy kolejnych próbach uzyskania jeszcze lepszego efektu ER nie odnotowywano zwiększenia wartości lepkości, lecz jej spadek. Dla U=60 V  $\eta$ =0,216 Pa·s a dla U=80 V wartość lepkości spadała do wartości bliskiej wartości początkowej i wyniosła  $\eta$ =0,191 Pa·s.

Badania weryfikacyjne, które zostały przeprowadzone w celu potwierdzenia zgodności zrealizowanych wcześniej eksperymentów na specjalnie zaprojektowanym urządzeniu,

wykazały istnienie pozytywnego efektu ER, a także negatywnego efektu ER pojawiającego się przy zbyt wysokim natężeniu pola elektrycznego. Ponowna próba poddania tej samej cieczy działaniu pola elektrycznego nie powodowała już tak pozytywnego efektu ER jak przy pierwszej próbie, a następnie żadnego efektu ER (rys.72). Stan ten wymusił konieczność przeprowadzenia szczegółowych badań w spektroskopii dielektrycznej i obserwacji mikroskopowych in situ wybranych cieczy w polu elektrycznym w celu podjęcia próby wyjaśnienia mechanizmu powstawania efektu ER oraz jego zaniku. Wyniki badań w spektroskopii dielektrycznej przedstawiono w rozdziale 6.4 a wyniki obserwacji mikroskopowych w kolejnym rozdziale 6.5.

# 6.4. Wyniki badań spektroskopii dielektrycznej wybranych olejów, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin oraz ich analiza

Wyniki pomiarów badań spektroskopii dielektrycznej wybranych olejów, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanian, których metodyka została opisana w rozdziale 5.3.4. przedstawiono m.in. w tabeli 27 oraz graficznie na rysunkach 73, 74 i 75. Na kolejnych rysunkach (rys. 76 ÷ 98), przedstawiono wybrane charakterystyki:  $\varepsilon = f(f)$ , R = f(f) i  $\sigma = f(f)$ , dla różnych wartości napięcia BIAS-u (DC) dla cieczy jonowych CJ 001 i CJ 008, olejów bazowych GP-1 + PAO-6 oraz ich mieszanin. Wszystkie badania w spektroskopii dielektrycznej były przeprowadzone w stałych warunkach temperatury pokojowej (ok. 22°C) dla różnych zmiennych wartości pola stałego BIASu (DC) oraz w funkcji zmiennej częstotliwości od 0,1 do 10000 [kHz].

| Nazwa badanej    | Napięcie | Stała           | Rezystancja            | Konduktywność                    |
|------------------|----------|-----------------|------------------------|----------------------------------|
| próbki           | [V]      | dielektryczna ε | Ř[Ω]                   | σ[S/m]                           |
|                  | 0        | 1 035           | $3,65 \cdot 10^4$      | 1,21.10-5                        |
| CJ001            | 10       | 2,29            | $3,52 \cdot 10^5$      | 1,24.10-6                        |
|                  | 20       | 0,34            | $2,01 \cdot 10^{6}$    | $2,18 \cdot 10^{-7}$             |
|                  | 0        | 1 027           | $1,76 \cdot 10^4$      | 2,73.10-5                        |
| CJ008            | 10       | 841             | $0,61 \cdot 10^4$      | 3,8.10-5                         |
|                  | 20       | 354             | $8,66 \cdot 10^3$      | 6,26.10-5                        |
|                  | 0        | 2,3             | $\sim 3,2.10^9$        | ~ 9,33·10 <sup>-11</sup>         |
| GP-1             | 10       | 2,3             | ~ 2,39·10 <sup>9</sup> | ~ 6,23·10 <sup>-11</sup>         |
|                  | 20       | 2,3             | $\sim 1,42 \cdot 10^9$ | ~ 3,41·10 <sup>-11</sup>         |
|                  | 0        | 2,02            | $\sim 9,8.10^{8}$      | ~ 9,4·10 <sup>-10</sup>          |
| PAO-6            | 10       | 2,02            | $\sim 7,02 \cdot 10^8$ | ~ 7,81 $\cdot$ 10 <sup>-10</sup> |
|                  | 20       | 2,02            | $\sim 5,1.10^{8}$      | ~ 4,32·10 <sup>-10</sup>         |
|                  | 0        | 2,47            | $\sim 1,71 \cdot 10^9$ | $\sim 2,80.10^{-10}$             |
| GP-1+CJ001 (5%)  | 10       | 2,47            | $\sim 8,48 \cdot 10^8$ | ~ 5,66·10 <sup>-10</sup>         |
|                  | 20       | 2,47            | $\sim 2,09.10^{8}$     | ~ 2,30·10 <sup>-9</sup>          |
|                  | 0        | 2,28            | $1,14.10^{8}$          | 4,2.10-9                         |
| PAO-6+CJ008 (5%) | 10       | 2,28            | $1,1.10^{7}$           | 4,35.10-8                        |
|                  | 20       | 2,29            | $1,07 \cdot 10^{7}$    | 4,35.10-8                        |
|                  | 0        | 3,13            | $5,01 \cdot 10^{7}$    | 4,12.10-8                        |
| ER LID 3354s     | 10       | 3,14            | $4,56 \cdot 10^{7}$    | 4,2.10-8                         |
|                  | 20       | 3.15            | $4.55 \cdot 10^7$      | $4.2 \cdot 10^{-8}$              |

| Tabela | 27.   | Wyniki     | pomiarów    | stałej | dielektrycznej, | rezystancji, | konduktywności | olejów |
|--------|-------|------------|-------------|--------|-----------------|--------------|----------------|--------|
| bazowy | ch, c | cieczy jon | lowych i wy | tworzo | onych mieszanin |              |                |        |



Rys. 73. Stała dielektryczna  $\varepsilon$  olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin



Rys. 74. Rezystancja R olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin



Rys. 75. Konduktywność  $\sigma$  olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin













































różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC).





W celu zebrania wyników ułatwiających wstępną analizę stanu określonego przez tzw. "wartości rzeczywiste" [115] wymieniane powszechnie w literaturze, zostały one podane (zarejestrowane) dla częstotliwości f = 1 kHz oraz przedstawione w tabeli 27 i na rys. 73÷75. Zaznaczone w tabeli 27 niektóre wartości znakiem (~) oznaczają ich średnią i niestabilną wartość przy f = 1 kHz. Taka wstępna analiza może być adekwatna tylko w przypadku czystych cieczy dielektrycznych i izolujących o bardzo małej i stabilnej wartości  $(\varepsilon)$  i  $(\sigma)$  i dużej wartości rezystancji (R). W przypadku badanych w tej pracy cieczy jonowych oraz ich mieszanin z olejami bazowymi musi być przeprowadzona szczegółowa analiza przebiegu charakterystyk  $(\varepsilon)$ , (R) i  $(\sigma)$  w funkcji (f) i (U).

Z uzyskanych wyników określających stałą dielektryczną ( $\varepsilon$ ) widać (tab. 27), że obydwie ciecze jonowe wykazały podobną wartość stałej dielektrycznej (ɛ). Ciecz jonowa CJ 008, triheksylotetradecylofosfoniowy bis(trifluorometylosulfonylo)imid, przy f = 1 kHztj. i zerowym napięciu BIAS-u (DC) miała wartość  $\varepsilon \approx 1.027$ . Natomiast ciecz jonowa CJ 001, tj. tetrafluoroboran 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazolowy, miała te wartość nieco wiekszą ( $\epsilon \approx 1035$ ). Zatem różnica była nieistotna i na podstawie tylko tej wartości można byłoby stwierdzić, że właściwości dielektryczne obu cieczy są takie same. Jednak zwiększenie napięcia BIAS-u (DC) powodowało znacznie bardziej gwałtowny i intensywny spadek wartości  $(\varepsilon)$ w przypadku cieczy jonowej CJ 001, aniżeli cieczy jonowej CJ 008. To zróżnicowanie może wynikać z różnej liczby sparowanych jonów w obu cieczach i różnej ich ruchliwości. Co do zasady jony takie mają stosunkowo małą ruchliwość i dają wkład do przenikalności dla stosunkowo małych częstotliwości. Przyłożenie pola BIAS-u (DC) prawdopodobnie powoduje jakieś "wypułapkowanie" jonów i w następnych sekwencjach dla dużych napięć BIAS-u nie dają one już wkładu do  $(\varepsilon)$  dla małych częstotliwości pola pomiarowego. Proces ten dotyczy obu cieczy jonowych, przy czym jest on znacznie bardziej intensywny w CJ 001

aniżeli w CJ 008 (rys. 76 i 79). Może to być kolejna pośrednia przyczyna uzyskania słabszego efektu ER dla mieszaniny zawierającej ciecz jonową CJ 001.Wartości ( $\varepsilon$ ) tej cieczy przy f = 1kHz i dla  $U \ge 10$  V osiągały zakres typowy dla cieczy dielektrycznych i izolujących. W przypadku CJ 008 nawet przy U = 20 V stała dielektryczna była nadal bardzo duża, sto razy większa niż dla CJ 001. Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że z charakterystyk  $\varepsilon = f(f)$  dla cieczy jonowych wynika ważny wniosek, że pomiary powyżej 10 kHz mają już wątpliwą analityczną przydatność, a powyżej 100 kHz nie mają większego sensu, ponieważ są one zniekształcone przez właściwości komórki (tzw. częstotliwość odcięcia) [114, 115].

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

W celu dokładniejszego rozpoznania wpływu mniejszych wartości napięcia BIAS-u (DC) na przebieg charakterystyki  $\varepsilon = f(f)$  przebadano dodatkowo ciecz jonową CJ 008 w spektroskopii dielektrycznej z komórkami ITO o grubości ok. 12 µm. Pomiar wykonano w zakresie częstotliwości takiej samej jak poprzednio, tj. 0,1 ÷ 10 000 kHz, ale dla mniejszych napięć BIAS-u (DC), tj. od 0 do 10 V (0,1; 2; 5; 7; 10 V). Do tej próby wykorzystano ciecz jonową CJ 008 o mniejszej skłonności do zmian ( $\varepsilon$ ), pod wpływem napięcia pola BIAS-u (tab. 27) i dającej w mieszaninie z PAO-6 trzykrotnie większy efekt ER, niż mieszanina oleju GP-1 z cieczą jonową CJ 001. Na rys. 97 przedstawiono wybrany przykład pomiarów części rzeczywistej przenikalności elektrycznej cieczy jonowej CJ 008 w funkcji częstotliwości (f) pola pomiarowego dla małych napięć BIAS-u (DC) w zakresie  $U = 0 \div 10$  V. W celu zaobserwowania czy przyłożone pole BIAS-u (DC) w pływa na dalszą historię próbki wykonano drugi (kolejny) pomiar tej samej próbki cieczy jonowej CJ 008 – dla tych samych pól BIAS-u (DC) – rys. 98.

Pomiary takie, jak pokazano na rys. 97 i 98 powtarzano w różnym okresie czasu i w nieco odmiennych warunkach otoczenia zawsze uzyskując wyniki wykazujące tę samą tendencję. Potraktowanie cieczy CJ 008 polem BIAS-u (DC) nie powodowało dużych zmian, tylko dla małych napięć  $1\div 2$  V, tzn., że charakterystyki przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości były z reguły podobne a czasami takie same. Zdarzało się jednak, że charakterystyki dla małych napięć  $U \le 5$  V bywały "podbite" (np. rys. 76 i 78) – co może być spowodowane zmienną ruchliwością jonów. Generalnie zwiększanie napięcia BIAS-u (DC) powodowało, że przenikalność elektryczna cieczy malała, przy czym mogło to być zmalenie o zróżnicowanej wartości i przebiegu, nawet w przypadku tej samej cieczy, z tych samych powodów co powyżej. Natomiast z rys. 98 widzimy, że wcześniejsze przyłożenie napięcia stałego spowodowało duże zmiany. Zmierzone wartości części rzeczywistej przenikalności elektrycznej są wielokrotnie mniejsze – w podanym przykładzie na rys. 97 i 98 nawet prawie stukrotnie mniejsze dla U = 0 i f = 1 kHz. Dla tej częstotliwości (f) i  $U \ge 2$  V, wartości ( $\varepsilon$ ) osiągnęły zakres typowy dla cieczy dielektrycznych i izolujących. Zatem ponowne przyłożenie napięcia pola BIAS-u do tej samej próbki cieczy CJ 008 przyspieszyło proces destrukcji i doprowadziło do takiego samego stanu jak w CJ 001, która już przy jednorazowym działaniu pola BIAS-u uległa takiej destrukcji.

Zupełnie inaczej zachowywały się oleje bazowe PA0-6 i GP-1. Ich stałe dielektryczne były stabilne zarówno w funkcji przyrostu napięcia stałego pola BIAS-u (DC) jak i w funkcji jego częstotliwości (*f*), gdy rejestrowano szerokie *plateau* nawet powyżej 100 kHz (rys. 82 i 85), i wynosiły odpowiednio 2,02 i 2,3 (tab. 27). Oznacza to, że właściwości dielektryczne obu olejów bazowych nie zależą od przyłożonego pola BIAS-u. Zwiększenie pola BIAS-u (DC) nie powodowało żadnych zmian wartości stałej dielektrycznej obu olejów bazowych. Z dielektrycznego punktu widzenia są to zupełnie inne substancje, niż wcześniej opisane ciecze jonowe charakteryzujące się znaczną konduktywnością. Oleje bazowe PAO-6 i GP-1 są nieprzewodzące, co potwierdza ich przydatność jako cieczy izolujących w mieszaninach ER.

W przypadku badanych mieszanin GP-1 + CJ 001 i PAO-6 + CJ 008 zauważono niewielki wzrost wartości stałej dielektrycznej  $\varepsilon$  w obszarze stabilnego plateau (rys. 88 i 91). Dla mieszaniny GP-1 + CJ 001 wzrost ten wyniósł 0,17 w stosunku do oleju bazowego GP1, dla którego  $\varepsilon$  = 2,3 (tab.27) i był niemal tak samo stabilny w całym zakresie plateau jak w przypadku czystego GP-1. Nieco większy wzrost wartości stałej dielektrycznej zanotowano dla mieszaniny PAO-6 + CJ 008, tj. o 0,26 w stosunku do oleju bazowego PAO-6, dla którego  $\varepsilon$  = 2,02 (tab.27). W tym przypadku plateau nie było już takie stabilne. Notowano nieznaczny spadek ( $\varepsilon$ ) w przedziale 0÷100 kHz i równocześnie nieustabilizowane wartości ( $\varepsilon$ ) dla różnych wartości (U), niekoniecznie związane z przyrostem napięcia. Z dielektrycznego punktu widzenia ta niewielka domieszka cieczy jonowych praktycznie nie przyniosła bardzo znaczącej zmiany, zatem podwyższanie wartości napięcia BIAS-u (DC) od 0 do 20 V nie wpływało znacząco na wynik pomiarów stałej dielektrycznej badanych mieszanin (rys. 88 i 91) – podobnie jak czystych olejów bazowych (rys. 82 i 85).

Jednak w przypadku mieszaniny PAO-6 + CJ 008 (rys. 91) zauważyć można, że pod wpływem działania napięcia U > 0 notowano raz spadek a raz przyrost wartości ( $\varepsilon$ ), znamionujący ciągłą zmianę właściwości dielektrycznych spowodowaną prawdopodobnie chaotycznym ruchem jonów. Na rys. 94 przedstawiono dla celów porównawczych zależności ( $\varepsilon$ ) od częstotliwości (f) dla cieczy ER LID 3354s w zakresie od 0 do 35 V napięcia stałego pola BIAS-u (DC). Ciecz ta wykazuje bardzo dużą odporność na działanie BIAS-u (DC), jednak nie wykazuje plateau w funkcji przyrostu częstotliwości (f), ponadto jej stała dielektryczna ( $\varepsilon$ ) zarejestrowana przy f = 1 kHz jest trochę niestabilna (3,11÷3,15) przy zmianie napięcia pola BIAS-u – jednak bez wyraźnie zaznaczonej tendencji. Objaw ten jest prawdopodobnie wynikiem nierównomiernej dyspersji stałych cząstek polimerowych w oleju bazowym cieczy ER LID 3354s [113]. Przy nieco większych częstotliwościach (f) objaw ten zanika, a stała dielektryczna ( $\varepsilon$ ) niezależnie od przyłożonego napięcia ma tę samą wartość stale łagodnie malejącą do wartości ok. 2,5 przy ok. 100 kHz (rys. 84). Równocześnie, ze spadkiem ( $\varepsilon$ ) w funkcji (f), rosła łagodnie konduktywność ( $\sigma$ ) i malała odpowiednio rezystancja (R) (rys. 85 i 86).

Wartości rezystancji (R) zobrazowane na rys. 74, 83 i tab. 27 wskazują, że najwyższą oporność posiadał silikonowy olej bazowy GP-1 tj.  $R = 3.2 \cdot 10^9 \Omega$ , przy f = 1 kHz i U = 0 V. W zakresie  $f = 0,1 \div 1$  kHz widać duże rozproszenie wyników a zakres pomiarowy stabilizuje się wraz ze wzrostem częstotliwości od ok. f = 5 kHz (rys. 83), jednak wartości "rzeczywiste" przyjmuje się dla f = 1 kHz. Wzrost napięcia pola BIAS-u (DC) spowodował spadek oporności cieczy GP-1 i dla U = 20 V wartość ta wynosiła tylko 1,42 · 10<sup>9</sup>  $\Omega$ . Drugą cieczą, co do wartości rezystancji okazała się mieszania oleju bazowego GP-1 + CJ 001, której  $R = 1.71 \cdot 10^9 \Omega$ . CJ 001 Niewielka domieszka tj. tetrafluoroboranu 1-metylo-3-oktyloksy-metyloimidazolowego, spowodowała obniżenie wartości rezystancji o 1,49 w stosunku do samego oleju bazowego GP-1. Podobnie jak przy czystym oleju bazowym GP-1, oporność malała wraz ze wzrostem pola BIAS-u (DC) i dla U = 20 V,  $R = 2,09 \cdot 10^8 \Omega$ . Same charakterystyki przebiegu R = f(f) dla GP-1 oraz GP-1 + CJ 001 są bardzo podobne (rys. 83 oraz rys. 89). Możemy zauważyć również duże rozproszenie wyników w zakresie do  $f \le 1$  kHz, jednak przy obecności niewielkiej ilości CJ 001 (rys. 89) widać, że "stabilizacja" wyników jest nieco opóźniona i występuje od ok. f = 10 kHz a przy samym oleju GP-1 widoczna była od f = 5 kHz (rys. 83). Kolejną trzecią, co do wielkości najwyższą wartość zmierzono dla syntetycznego oleju bazowego PAO-6 tj. polialfaolefinowego, którego wartość oporności wyniosła  $R = 9.8 \cdot 10^8 \Omega$ . Podobnie jak poprzednio, niewielka domieszka CJ 008 spowodowała obniżenie wartości wyjściowej, która wyniosła  $R = 1,14 \cdot 10^8 \Omega$  (rys. 92). W tej mieszaninie niewielka obecność cieczy jonowej CJ 008 spowodowała większy spadek oporności, obrazując dużą przewodność cieczy jonowej CJ 008 tj. triheksyloteradecylofosfo-niowego bis(trifluorometylosulfonylo) imidu (rys. 80). W samym oleju bazowym PAO-6 widzimy (rys. 86), że "stabilizacja" wyników następuje przy wartości ok. f = 10 kHz. Można zauważyć tutaj zależność podobną jak w stosunku do mieszaniny GP-1 + CJ 001; niewielka zawartość cieczy jonowej CJ 008 spowodowała, "opóźnienie stabilizacji" wyników. Jednak dla mieszaniny PAO-6 + CJ 008 występuje ona znacznie później, dopiero dla wartości f > 100 kHz (rys. 92). Podobnie jak poprzednio, w obu przypadkach wraz ze wzrostem natężenia pola BIAS-u (DC) wartości (*R*) maleją. Jednak dla mieszaniny PAO-6 + CJ 008 można zaobserwować anomalie występujące przy U > 10 V polegające na "podbiciu" charakterystyk R = f(f) w zakresie powyżej 10 kHz (rys. 80 i rys. 92).

Zawiesinowa ciecz wzorcowa LID 3354s, przyjęła wartość  $R = 5,01 \cdot 10^7 \Omega$ przy f = 1 kHz i U = 0 V. Przebieg jej zależności (R) od częstotliwości (f) znacznie odbiega od pozostałych. Na rys. 95 możemy zauważyć, że wartości rezystancji w całym zakresie częstotliwości tj.:  $f = 0,1\div 10\ 000$  kHz, bez względu na wartości (U), przybierają podobne albo tożsame wartości, co świadczy o odpowiedniej jakości cieczy LID 3354s jako cieczy ER. Najniższą wartość rezystancji zaobserwowano zgodnie z przewidywaniem w obu czystych cieczach jonowych, których wartości wynosiły dla CJ 001:  $R = 3,65\cdot 10^4 \Omega$  i dla CJ 008:  $R = 1,76\cdot 10^4 \Omega$  przy f = 1 kHz i U = 0 V (rys. 77, 80, 74, tab. 27).

Ostatnim zarejestrowanym parametrem była konduktywność ( $\sigma$ ) czyli parametr przeciwstawny rezystancji (R). Przedstawione w tab. 27 oraz na rys. 75 wyniki wskazują, odpowiednio przeciwstawne wartości do oporności (R). Najwyższą wartość przewodnictwa uzyskała ciecz jonowa CJ 008, tj. triheksylotetradecylofosfoniowy elektrycznego bis(trifluorometylosulfonylo)imid, którego wartość wynosiła  $\sigma = 2.73 \cdot 10^{-5} \,\mathrm{S} \cdot \mathrm{m}^{-1}$ . W zakresie częstotliwości  $f = 1 \div 10$  kHz (rys. 81) widoczne są liczne "zawirowania" krzywych będące wynikiem chaotycznych ruchów jonów w polu elektrycznym, nasilających się wraz ze wzrostem (U). Początkowo przy U = 0 V wraz ze wzrostem (f) konduktywność ( $\sigma$ ) rośnie. Następnie przy wszystkich U > 0 charakterystyki są "podbite". Taki stan dotyczył szczególnie cieczy jonowej CJ 008 oraz mieszaniny PAO-6 + CJ 008. Druga co do wartości ( $\sigma$ ) jest ciecz jonowa CJ 001, tj. tetrafluoroboran 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazolowy, dla której wartość  $\sigma = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Na rys. 78 możemy zauważyć, że początkowo przy U = 0 V wraz ze wzrostem częstotliwości (f), konduktywności ( $\sigma$ ) wzrasta. Następnie przy U = 5 V następuje "podbicie" tych wyników. Kolejne zwiększanie napięcia pola BIAS-u (DC) powoduje znaczny spadek wartości konduktywności ( $\sigma$ ) i przy U = 20 V i f = 1 kHz konduktywność wyniosła  $\sigma = 2,18 \cdot 10^{-7} \,\mathrm{S \cdot m^{-1}}$  (rys. 78).

Kolejną grupą olejów bazowych charakteryzujących się całkiem odmiennymi charakterystykami  $\sigma = f(f)$  (w porównaniu do cieczy jonowych) są oleje GP-1, PAO-6. Przebieg ich charakterystyk (rys. 84 i rys. 87) jest typowy dla cieczy dielektrycznych. Dla silikonowego

oleju bazowego GP-1, wartość przewodności elektrycznej okazała się najniższa tj.  $\sigma = 9,33 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , jednak niewielka domieszka silnie przewodzącej cieczy jonowej CJ 001, spowodowała znaczny wzrost przewodnictwa elektrycznego do wartości  $\sigma = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

W przypadku obu mieszanin tj. GP-1+CJ001 oraz PAO-6+CJ008, we wszystkich ocenianych parametrach można zauważyć niewielkie zmiany ich wartości w stosunku do olejów bazowych. Jak widać z powyższych wyników, spośród wszystkich przebadanych próbek można wyróżnić dwie odmiennie zachowujące się grupy cieczy. Ciecze jonowe przewodzą prąd elektryczny zaś oleje bazowe można traktować, jako ciecze nieprzewodzące.

## 6.5. Mikroskopowe badania mechanizmu ER w wytworzonych mieszaninach oraz ich analiza

W poniższych sekwencjach zdjęć (rys. 99) przedstawiono wyniki badań mikroskopowych badanej cieczy ER LID3354s oraz (rys. 100 i 101) wyniki badań mikroskopowych badanej mieszaniny GP1+CJ001oraz PAO6+CJ008.



a) E=0 kV/mm







c) E=0,2 kV/mm



d) E=0,3 kV/mm



e) E=0,4 kV/mm f) E=0,5 kV/mm Rys. 99. Widok cieczy ER LID3354s obserwowanej pod mikroskopem polaryzacyjnym

W pierwszej kolejności przeprowadzono obserwacje mikroskopowe komercyjnej cieczy ER LID3354 s [113] poddanej działaniu stałego pola elektrycznego o natężeniu E = 0.06 kV·mm<sup>-1</sup>. Na rys. 99 przedstawiono wybrane, charakterystyczne sekwencje zdjęć obrazujące zmiany struktury wewnętrznej cieczy ER LID3354 s w miarę wzrostu natężenia stałego pola elektrycznego, obserwowanej pod mikroskopem polaryzacyjnym w temperaturze T=25°C w powiększeniu 50x.

Na przedstawionych na rys. 99 fotografiach widać wyraźnie kolejne fazy tworzenia się tzw. "łańcuchów fibrylowych" z cząstek polimerowych obecnych w oleju silikonowym stanowiącym matrycę (bazę) cieczy ER LID3354 s. W początkowej fazie obserwacji (rys. 99a) natężenie pola elektrycznego było równe  $E = 0 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Widoczne były polimerowe cząstki stałe dosyć swobodnie "zawieszone" w cieczy bazowej. Niewielkie skupiska tych cząstek były spowodowane ich wzajemnym oddziaływaniem molekularnym wynikającym z ich bardzo dużej zawartości w oleju bazowym (37,5 % v/v). Następnie przy zwiększonym natężeniu pola elektrycznego do wartości  $E = 0,1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  (rys. 99b) obserwowano powstające w coraz większej liczbie "łańcuchy" tworzące strukturę sieci. Podczas zwiększania natężenia pola elektrycznego do wartości  $E = 0,2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  (rys. 99c) tworząca się struktura sieci ulegała zagęszczeniu. Łańcuchy polimerowych cząstek stawały się coraz grubsze a sieć coraz gęstsza. W trakcie zwiększenia natężenia pola elektrycznego do wartości  $E = 0,3 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  i następnie  $E = 0,4 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  i  $E = 0,5 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  utworzona sieć stawała się coraz gęstsza szczególnie w strefach sąsiadujących z elektrodami (rys. 99e, rys. 99f).

W trakcie tych badań zwiększano natężenie pola elektrycznego do wartości E = 0,6 kV·mm<sup>-1</sup>, lecz struktura sieci była stabilna i nie ulegała dalszym zmianom. Oznacza to niewątpliwie, że wszystkie obecne w cieczy polimerowe cząstki zostały całkowicie
"wykorzystane" do budowy łańcuchów i struktury sieci odpowiedzialnych za efekt ER. Począwszy od  $E = 0.4 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  struktura sieci była stabilna, nie uległa zmianom niezależnie od czasu obserwacji.

Po odłączeniu zasilania utworzona sieć i łańcuchy rozdzielały się i znów widoczne były "swobodnie zawieszone" pojedyncze nano i mikro cząstki. W kolejnych próbach (z tą samą porcją cieczy) zwiększano ponownie natężenie pola elektrycznego w zakresie E = 0.04 kV·mm<sup>-1</sup>. Obserwowano podobne efekty jak w pierwszej próbie. Kilkakrotnie wykonano próby zwiększania oraz zmniejszania natężenia pola elektrycznego E (również przy zmienianej biegunowości) dla tej samej próbki. W każdej próbie efekty tworzenia oraz zagęszczenia się utworzonej sieci polimerowych cząstek w cieczy ER LID 3354 s były przewidywalne a schemat ich tworzenia był powtarzalny.

Procedura badania mieszanin zawierających ciecze jonowe była podobna. Na kolejnym rys. 100 przedstawiono wybrane charakterystyczne sekwencje zdjęć obrazujące zmiany struktury wewnętrznej mieszaniny ER skomponowanej z bazowego oleju polialfaolefinowego PAO-6 [120] jako matrycy i 2 % (v/v) cieczy jonowej CJ 008, tj. triheksylotetradecylofosfonio bis(trifluorometylosulfonylo)imidu [103], poddanej działaniu zewnętrznego pola elektrycznego o natężeniu E = 0÷0,3 kV·mm<sup>-1</sup>. Tym razem większe natężenie pola elektrycznego było zbędne, ponieważ efekt ER zanikał już przy E = 0,3 kV·mm<sup>-1</sup>.



a) E=0 kV/mm

b) E=0,1 kV/mm



c) E=0,1 kV/mm



d) E=0,1 kV/mm



e) E=0,2 kV/mm



f) E=0,2 kV/mm



g) E=0,2 kV/mm



h) E=0,2 kV/mm



i) E=0,3 kV/mm

j) E=0,3 kV/mm

Rys. 100. Widok mieszaniny PAO-6+CJ008 obserwowanej pod mikroskopem polaryzacyjnym

Mieszanina PAO-6 + CJ 008 rys. 100 zachowywała się zgoła inaczej niż dwufazowa ciecz wzorcowa ER LID3354 s. Z uwagi na to, że obydwa składniki mieszaniny PAO-6 + CJ 008 są przeźroczyste, obserwacja zmian procesów w niej zachodzących była mocno utrudniona, w porównaniu z obserwacja cieczy wzorcowej LID3354 s. W zwiazku z tym rejestracja charakterystycznych sekwencji zdjęć była również bardzo skomplikowana i żmudna, z powodu dużej dynamiki zmian w krótkim czasie. Zdołano jednak uchwycić, moment tworzenia się "łańcuchów" fibrylowych z cieczy jonowej CJ 008, trochę inaczej niż miało to miejsce w heterogenicznej cieczy wzorcowej. Początkowo gdy natężenie pola elektrycznego było równe  $E = 0 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  (rys. 100a) obserwowano duże rozproszenie nanocząstek cieczy jonowej CJ 008 w oleju bazowym PAO-6, chociaż sporadycznie występowały również większe cząstki cieczy jonowej CJ 008, świadczące o pewnej niejednorodności dyspersji (rys. 100b). Następnie, przy zwiekszonym nateżeniu pola elektrycznego do wartości  $E = 0.1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  zarejestrowano pierwsze objawy powstania "łańcuchów fibrylowych" tworzonych właśnie przez te nieco większe i dzięki temu najbardziej widoczne na pierwszym planie cząstki. Na rys. 100c ukazano efekt odziaływania pola elektrycznego o natężeniu  $E = 0,1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  na pojedyncze cząstki cieczy jonowej CJ 008, które wydłużają się i łączą w łańcuch w kierunku zgodnym z kierunkiem działania tego pola, pomiędzy elektrodami. Na kolejnym zdjęciu (rys. 100d) widać powstawanie kolejnych, nowych "łańcuchów fibrylowych" przy tej samej wartości  $E = 0.1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Po kolejnym wzroście wartości natężenia pola elektrycznego E = 0.2kV·mm<sup>-1</sup> (rys. 100e i rys. 100f), rośnie liczba "łańcuszków fibrylowych", kolejne mikrocząstki cieczy jonowej łączą się w łańcuchy pomiędzy elektrodami. Nie widać jednak jeszcze żadnych symptomów tworzenia się zagęszczonej "sieci fibrylowej" - jak to miało miejsce w cieczy wzorcowej LID3354 s. Zaobserwowano natomiast pierwsze pojedyncze objawy gromadzenia się cieczy jonowej przy elektrodzie (rys. 100f i rys. 100g). Na rys. 100h pokazano strukturę tego samego łańcucha, w środkowej jego części. Widoczne na zdjęciach ciemne punkty, szczególnie w miejscach styku poszczególnych cząstek cieczy jonowej w łańcuchu fibrylowym, to prawdopodobnie niezidentyfikowane nanocząstki zanieczyszczeń skupiających się łatwo w obszarze najsilniejszych oddziaływań molekularnych i elektrycznych.

Analizując wszystkie zdjęcia obrazujące tzw. "łańcuchy fibrylowe" można stwierdzić, że są to raczej pojedyncze łańcuchy (nie rozgałęzione i nie łączące się z innymi łańcuchami) z mikrocząstek połączonych "gęsiego" jedna z drugą i "rozpostartych" pomiędzy elektrodami. Rozmiary mikrocząstek cieczy jonowej są zróżnicowane i przypadkowe - wynikające z uzyskanej dyspersji poszczególnych próbek cieczy jonowej CJ 008 w mieszaninie z olejem bazowym PAO-6. Dalsze zwiększanie natężenia pola elektrycznego do wartości E = 0.3kV·mm<sup>-1</sup> powodowało stopniową destrukcję powstałych wcześniej "łańcuchów fibrylowych" i tworzenie się skupisk cieczy jonowej w postaci "strumieni" skupiających się przy elektrodzie (rys. 100i oraz rys. 100j). Po odłączeniu zasilania badana mieszanina nie powracała do stanu początkowego przedstawionego na rys. 100a; obecnie mikrocząstki z rozpadu "łańcuchów fibrylowych" zalegały trwale przy elektrodach (rys. 100j). W kolejnych próbach z tą samą porcją mieszaniny nie rejestrowano żadnych efektów tworzenia jakichkolwiek "łańcuchów fibrylowych". Kilkukrotne zmiany biegunowości zasilania zewnętrznego stałym polem elektrycznym również nie przynosiły żadnych efektów. Badana mieszanina PAO-6 + CJ 008 uległa destrukcji i ta sama jej porcja nie wykazywała już żadnego efektu ER, stwierdzonego wcześniej zarówno w badaniach reologicznych za pomocą zmodernizowanego reometru Brookfield DV-III Ultra, oraz w badaniach w tzw. spektroskopii dielektrycznej. Jednak ta mieszania wykazała, w zakresie natężenia pola elektrycznego  $E = 0 \div 0.2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , wielokrotnie większy wzrost lepkości w porównaniu z druga badana mieszanina, tj. GP-1 + CJ 001.

Na kolejnym rys. 101 przedstawiono wybrane, charakterystyczne sekwencje zdjęć obrazujące zmiany struktury wewnętrznej mieszaniny ER skomponowanej z silikonowej cieczy tłumiącej GP-1 [106] jako matrycy i 2 % (v/v) cieczy jonowej CJ 001, tj. tetrafluoroboranu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazolowego [102]. Tę mieszaninę badano także tylko przy natężeniu pola elektrycznego w zakresie  $E = 0.03 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , z tego samego powodu co mieszaninę PAO-6+CJ 008. Jednak w tym przypadku proces tworzenia i zaniku efektu ER był trochę inny i znacznie bardziej dynamiczny. Jego rejestracja nastręczała jeszcze większych trudności jak w poprzednim przypadku.



a) E=0 kV/mm





c) E=0,1 kV/mm



d) E=0,1 kV/mm



e) E=0,2 kV/mm



f) E=0,2 kV/mm



g) E=0,2 kV/mm h) E=0,3 kV/mm Rys. 101. Widok mieszaniny GP1+CJ001 obserwowanej pod mikroskopem polaryzacyjnym

Mieszanina GP-1 + CJ 001, podobnie jak mieszanina PAO-6 + CJ 008 jest także przeźroczysta, stąd występowały podobne trudności w obserwacji i równoczesnej rejestracji charakterystycznych sekwencji zdjęć. Uzyskana dyspersja cieczy jonowej CJ 001 w oleju silikonowym GP-1 była bardziej równomierna i jednorodna (rys. 101a i rys. 101b) od dyspersji cieczy jonowej CJ 008 w oleju bazowym PAO-6 (rys. 100a i rys. 100b), ale średni rozmiar cząstek był większy. Nie było takiego zróżnicowania średnich rozmiarów cząstek jak poprzednio. W efekcie widoczne zagęszczenie cząstek cieczy jonowej CJ 001 było nieco większe niż cieczy jonowej CJ 008. W początkowej fazie obserwacji, gdy natężenie pola elektrycznego było równe  $E = 0 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , cząstki cieczy jonowej CJ 001 nie zmieniały swojego położenia, ani rozmiaru i struktury. Następnie zasilono obserwowaną próbkę natężeniem pola elektrycznego o wartości  $E = 0.1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . W początkowej fazie pojawiły się pojedyncze, krótkie łańcuchy, na bardzo krótkich odcinkach, ustawione zgodnie z kierunkiem działania pola elektrycznego, które następnie łaczyły się tworzac jakby struge cieczy jonowej w oleju bazowym, spełniającą funkcję "łańcucha fibrylowego" (rys. 101c i rys. 101d). W kolejnej fazie, po zwiększeniu natężenia pola elektrycznego do wartości  $E = 0.2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ następowało tworzenie kolejnych strumieni cieczy jonowej (rys. 101e i rys. 101f). Po zwiększeniu natężenia pola elektrycznego do wartości  $E = 0.3 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  następowało rozrywanie łańcuchów i gromadzenie się cieczy jonowej przy elektrodzie (rys. 101g i rys. 101h). Po odłaczeniu zasilania badana mieszanina nie powracała do stanu poczatkowego przedstawionego na rys. 101a. Mikrocząstki z rozpadu "strumieni (łańcuchów) fibrylowych" zalegały trwale przy elektrodach tworząc widoczną na rys. 101g i rys. 101h warstwę.

Na rys. 101g widać fazę rozpadu strumieni i gromadzenie się cieczy jonowej przy elektrodzie. Na rys. 101 h zarejestrowano większe skupiska cieczy jonowej zalegającej w niewielkiej odległości od elektrody. W kolejnych próbach z tą samą porcją mieszaniny GP-1 + CJ 001 nie zarejestrowano żadnego efektu ER. Kilkukrotne zmiany biegunowości zasilania zewnętrznym stałym polem elektrycznym również nie przyniosły żadnych efektów. Badana mieszanina GP-1 + CJ 001 uległa destrukcji i ta sama jej porcja nie wykazywała już żadnego efektu ER, stwierdzonego wcześniej w badaniach za pomocą reometru Brookfield DV-III Ultra przystosowanego do oceny efektu ER, a także w spektroskopii dielektrycznej.

## 7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH

Program niniejszej rozprawy oraz zakres przewidzianych badań eksperymentalnych, został w pełni zrealizowany, zgodnie z przyjętym algorytmem realizacji pracy doktorskiej i badań przedstawionych w rozdziale 5.1. W stosunku do pierwotnego zamierzenia przeprowadzono dodatkowo obserwację mikroskopową wybranych mieszanin w polu elektrycznym (rodz. 5.3.5 i rozdz. 6.5), pozwalające na rozpoznanie mechanizmu ER generowanego w badanych cieczach. Dzięki przyjętej metodologii oraz ustalonemu zakresowi badań własnych można było w pełni zweryfikować tezę i osiągnąć cel niniejszej rozprawy.

Przed przystąpieniem do badań głównych rozprawy, "poszukiwano" odpowiedniej mieszany olejowej - cieczy bazowej z dostępną cieczą jonową, która spełniłaby założony cel rozprawy. Próby łączenia kilkunastu olejów bazowych i cieczy jonowych dały efekt uzyskania dwóch nierozwarstwiających się połączeń, olejów smarowych i cieczy jonowych. Pierwszą dobrze "łączącą" się mieszaniną było połączenie oleju silikonowego GP-1 oraz cieczy jonowej CJ001 (tetrafluoroboran 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy). Drugim zestawem, który okazał się teoretycznie dobrą bazą do dalszych badań ER, jest połączenie polialfaolefinowego oleju bazowego PAO-6 oraz cieczy jonowej CJ008 ((triheksylo -tetradecylofosfoniowy bis(trifluorometylosulfonylo) imid)). Uzyskane ww. mieszaniny były podstawą do kolejnych bardziej szczegółowych badań.

Zgromadzone wyniki badań skłaniają do stwierdzenia, że uzyskanie jednorodnej, homogenicznej mieszaniny o właściwościach ER, na bazie oleju węglowodorowego jako cieczy izolującej z dodatkiem niewielkiej ilości cieczy jonowej jako składnika aktywnego elektrycznie, napotyka na spore trudności. Po pierwsze bardzo trudno jest dobrać ciecz jonową dobrze mieszającą się w cieczy węglowodorowej będącej dobrym izolatorem elektrycznym. Nie ma większego problemu z dobraniem samej cieczy węglowodorowej o znakomitych właściwościach izolujących (np. dobrane tu PAO-6 i GP-1). Znacznie trudniej dobrać ciecz jonową, której niewielka ilość pozwoli wytworzyć jednorodną mieszaninę (roztwór lub emulsję koloidalną) o właściwościach ER. Ciecz taka powinna mieć małą lepkość w warunkach braku działania pola elektrycznego, duży przyrost naprężenia ścinającego (lepkości) podczas działania stałego pola elektrycznego, krótki czas reakcji, możliwość pracy w szerokim zakresie temperatur. W cieczach homogenicznych nie występują niekorzystne zjawiska typowe dla cieczy heterogenicznych, np. takie jak koagulacja i sedymentacja, związane z obecnością w nich cząstek stałych. Jednak znacznym ograniczeniem w zastosowaniu praktycznym homogenicznych cieczy ER jest ich znaczna wrażliwość na zanieczyszczenia oraz skłonność do przebicia elektrycznego (zwarcia).

Dobrane do badań ER dwie mieszaniny, tj. GP-1 + CJ001 oraz PAO-6 + CJ008 spełniały niemal wszystkie wymagania. Okazało się jednak, że obie ciecze jonowe mają zbyt dużą przewodność elektryczną co przy większej ich zawartości w oleju bazowym było przyczyną przebicia podczas oddziaływania pola elektrycznego. Jednakże zmniejszenie zawartości cieczy jonowej w oleju do 2 % (v/v) umożliwiło uzyskanie mieszanin o właściwościach ER. Uzyskany efekt ER był jednak krótkotrwały i niepowtarzalny dla tej samej próbki cieczy, co sugerowało nieodwracalne zmiany struktury wewnętrznej tych mieszanin pod wpływem działania zewnętrznego pola elektrycznego. Lepszy efekt ER (większe wartości  $\tau$  i  $\eta$  podczas działania zewnętrznego pola elektrycznego – tabela 24 i tabela 25) uzyskano dla mieszaniny PAO-6 + CJ008.

Zbadane mieszaniny wykazały odmienne charakterystyki reologiczne  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , zarówno w przypadku braku oddziaływania zewnętrznego pola elektrycznego, jak i w obecności tego pola (rys. 66 i rys. 69). Mieszanina GP-1 + CJ001, przy braku pola elektrycznego zachowywała się jak ciecz Binghama ( $\tau = \eta_p \cdot \dot{\gamma} + \tau_o$ ), chociaż jej naprężenie graniczne ( $\tau_o$ ) miało małą wartość (ok. 0,5 Pa). W obecności pola elektrycznego do wartości E = 0,2 kV·mm<sup>-1</sup>, charakterystyka reologiczna tej cieczy mogła być opisana równaniem Herschela – Bulkley'a ( $\tau = m_1 \cdot \dot{\gamma}^{n_1} + \tau_0$ ) przy n<sub>1</sub> < 1 typowym dla lepkoplastycznej cieczy pseudoplastycznej. Druga mieszanina, tj. PAO-6 + CJ008 przy E = 0 V zachowywała się jak ciecz newtonowska ( $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ ), a w obecności pola elektrycznego do wartości E = 0,2 kV·mm<sup>-1</sup> jej charakterystyka reologiczna mogła być opisana równaniem Ostwalda – de Waele ( $\tau = m_2 \cdot \dot{\gamma}^{n_2}$ ) przy n<sub>2</sub> < 1 typowym dla lepkiej cieczy pseudoplastycznej.

Po zwiększeniu natężenia pola elektrycznego do wartości E = 0,3 kV·mm<sup>-1</sup> charakterystyki reologiczne obu mieszanin odpowiadały tym, które miały one przy braku oddziaływania pola elektrycznego, tzn. w przypadku mieszaniny GP-1 + CJ001 charakterystyce wg równania Binghama, a w przypadku mieszaniny PAO-6 + CJ008 charakterystyce wg równania Newtona. Należy w tym miejscu przypomnieć, że pomiary właściwości ER tych mieszanin zmodernizowanym wiskozymetrem Brookfield DV-III Ultra były realizowane przy możliwie najmniejszej szybkości ścinania: w przypadku mieszaniny GP-1 + CJ001 była to wartość  $\dot{\gamma}_{min} = 4,20$  s<sup>-1</sup>, a w przypadku mieszaniny PAO-6 + CJ008 -  $\dot{\gamma} = 2,67$  s<sup>-1</sup> (tabela 24 i tabela 25). Uzyskanie jeszcze mniejszych szybkości ścinania, przy zdeterminowanym doborze zestawów "wrzeciono/cylinder" (tab. 15) nie było możliwe. Zatem rzeczywisty przebieg

charakterystyki reologicznej  $\tau = f(\dot{\gamma})$  dla jeszcze mniejszych wartości szybkości ścinania jest praktycznie niemożliwy do określenia, jednak ustalone dla obu mieszanin przebiegi  $\tau = f(\dot{\gamma})$  są najbardziej prawdopodobne. W obu przypadkach przy  $E = 0,3 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  wartość lepkości dynamicznej ( $\eta$ ) znów odpowiadała wartości występującej przy E = 0. Maksymalne wartości lepkości spowodowane działaniem pola elektrycznego, uzyskiwano w obu przypadkach przy najmniejszych szybkościach ścinania, gdy natężenie pola elektrycznego wynosiło  $E = 0,2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ .

We wcześniejszych badaniach [76÷78] stwierdzono znakomite właściwości tribologiczne wielu cieczy jonowych, dlatego postanowiono podjąć próbę wykorzystania ich również jako cieczy aktywnych elektrycznie w mieszaninach, w których izolującym olejem bazowym są węglowodorowe oleje smarujące. W opisywanym przypadku stwierdzono powstawanie efektu ER i jego maksymalizację przy  $E = 0,2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , a następnie zanik przy  $E = 0,3 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . W celu szczegółowego rozpoznania przyczyn powstawania i zaniku efektu ER postanowiono przeprowadzić dodatkowe badania w spektroskopii dielektrycznej składników obydwu omawianych mieszanin, śledząc szczegółowy przebieg zmian stałych dielektrycznych  $\varepsilon$ , konduktywności  $\sigma$  i rezystancji R w funkcji częstotliwości *f* stałego pola elektrycznego dla różnych wartości przyłożonego napięcia U (rys. 76÷98). Przebieg tych charakterystyk świadczy o silnym wpływie pola BIASu (DC) na ciecze jonowe i potwierdza wcześniejsze przypuszczenia, że duże pole BIASu (DC) wpłynęło destrukcyjnie na badane ciecze jonowe i zmieniło ich właściwości.

Z kolei, wyniki mikroskopowych badań in situ obu mieszanin, tj. PAO-6+CJ008 i GP-1+CJ001, poddanych działaniu zewnętrznego pola elektrycznego, pozwoliły na szczegółowe rozpoznanie przebiegu mechanizmu ER, potwierdzenie jego zaistnienia i zarejestrowanie objawów zmian struktury wewnętrznej badanych mieszanin, prowadzących do zaniku efektu ER (rys.100 i 101).

Analizując wszystkie zdjęcia obrazujące tzw. "łańcuchy fibrylowe" cieczy jonowych można stwierdzić, że są to w przeciwieństwie do cieczy heterogenicznej LID3354s, pojedyncze łańcuchy z mikrocząstek połączonych szeregowo jedna za drugą i "rozpostartych" pomiędzy elektrodami. Zarejestrowano różnice w mechanizmach zaniku efektu ER w obu mieszaninach. Mogły mieć na to wpływ nie tylko zróżnicowane właściwości dielektryczne, ale również właściwości fizykochemiczne składników obu mieszanin, a właściwie ich zróżnicowanie. Zarejestrowana różnica mechanizmu zaniku efektu ER w obu mieszaninach, szczególnie różniący się wyraźnie przebieg rozpadu tzw. "strumieni (łańcuchów) fibrylowych" i gromadzenia się cieczy jonowej przy elektrodzie, nakazuje zauważyć szczególny wpływ różnicy lepkości obu składników.

#### 8. WNIOSKI KOŃCOWE I PROGNOZY

przeprowadzeniu Po szeregu badań, uzyskaniu szczegółowych wyników oraz po ich szczegółowej analizie jednoznacznie można wnioskować, że teza niniejszej rozprawy została potwierdzona a jej cel został zrealizowany. Uzyskane wyniki dały szczegółową informację, że jest możliwość uzyskania quasihomogenicznego oleju smarowego właściwościach elektroreologicznych stosując jako dodatek do mineralnych 0 lub syntetycznych olejów bazowych ciecz jonową. Jednak uzyskana ciecz nie zasługuje na nazwe "inteligentnej" cieczy elektroreologicznej.

Przedstawione wyniki pozwalają na sformułowanie następujących szczegółowych wniosków końcowych:

możliwe jest wytworzenie mieszanin olejów węglowodorowych z niewielką domieszką cieczy jonowej (ok. 2 % v/v), generujących efekt ER pod wpływem działania zewnętrznego stałego pola elektrycznego, ale ze względu na znaczną konduktywność cieczy jonowych, większa ich ilość w mieszaninach prowadzi do elektrycznego zwarcia;

 wobec ogromnych trudności z uzyskaniem roztworu cieczy jonowych w olejach węglowodorowych bardzo ważne jest wytworzenie mieszaniny o maksymalnym rozdrobnieniu i rozproszeniu cieczy jonowej w oleju bazowym, w celu uzyskania mieszaniny quasihomogenicznej;

 podstawowym mechanizmem odpowiedzialnym za efekt ER mieszanin olejów węglowodorowych z niewielką domieszką cieczy jonowej, poddanych działaniu zewnętrznego stałego pola elektrycznego, jest powstawanie "łańcuchów lub/i strumieni fibrylowych" z mikro/nanocząstek cieczy jonowej, "rozpostartych" pomiędzy elektrodami wzdłuż linii działania pola elektrycznego;

• działające pole elektryczne po osiągnięciu pewnej wartości progowej doprowadza do trwałej destrukcji "łańcuchów i/lub strumieni fibrylowych" i zaniku efektu ER oraz gromadzenia się cząstek cieczy jonowej przy elektrodach (przy  $E = 0.3 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ );

• na przebieg charakterystyki  $\tau = f(\dot{\gamma})$  mieszaniny oleju węglowodorowego z niewielką domieszką cieczy jonowej, poddanej działaniu zewnętrznego stałego pola elektrycznego, mają wpływ przede wszystkim tzw. właściwości dielektryczne składnika czynnego elektrycznie, a właściwie ich zmiana w funkcji przyłożonego napięcia BIASu (DC); w tych badaniach ciecz jonowa CJ008, której przenikalność elektryczna zmieniała się powoli (np. przy f = 1 kHz dla U = 0 V było  $\varepsilon$  = 1027, a dla U = 10 V było  $\varepsilon$  = 841 i dla U = 20 V było  $\varepsilon$  = 354 – rys. 79) pozwoliła na wygenerowanie wielokrotnie lepszego efektu ER, aniżeli ciecz jonowa CJ001, której stała dielektryczna malała gwałtownie (dla U = 0 V było  $\varepsilon$  = 1035, dla U = 10 V było  $\varepsilon$  = 2,29, a dla U = 20 V było  $\varepsilon$  = 0,34 – rys. 76);

• wydaje się, że charakterystyki elektroreologiczne  $\tau = f(\dot{\gamma})$  zbadanych mieszanin zależały także od właściwości fizykochemicznych ich składników oraz od zróżnicowania ich wartości, m.in. różnicy lepkości oleju bazowego izolującego i dodanej cieczy jonowej,

• w tych badaniach dla mniejszej różnicy lepkości składników mieszaniny PAO-6 + CJ008 (PAO-6:  $\eta = 47,36 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ; CJ008:  $\eta = 327,24 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) uzyskano charakterystykę reologiczną Newtona, a dla dwa razy większej różnicy lepkości składników mieszaniny GP-1 + CJ001 (GP-1:  $\eta = 12,61 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ; CJ001:  $\eta = 552,43 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) uzyskano charakterystykę Binghama; natomiast na uzyskanie maksymalnych wartości ( $\tau_{max}$ ) i ( $\eta_{max}$ ), gdy E  $\leq 2 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  mogła mieć wpływ, obok wcześniej wymienionych aspektów dielektrycznych, również kilkukrotnie większa lepkość oleju bazowego ( $\eta$ PAO-6 >>  $\eta$ GP-1), co mogło przyczynić się do stwierdzonej wolniejszej degradacji "łańcuchów i/lub strumieni fibrylowych";

• można przypuszczać, że efekt gromadzenia się cieczy jonowej przy elektrodach, po destrukcji łańcuchów fibrylowych pod wpływem działania zewnętrznego stałego pola elektrycznego, może mieć pozytywny wpływ na konstytuowanie odpornego smarującego filmu granicznego, co wymaga potwierdzenia w kompleksowych badaniach właściwości tribologicznych takich mieszanin.

Przeprowadzone badania i analizy wykazały, że problem zastosowania cieczy jonowej jako składnika aktywnego elektrycznie w mieszaninie ER jest bardzo złożony i napotyka na duże trudności nie tylko z powodu ich złej mieszalności z większością węglowodorowych cieczy hydraulicznych i olejów smarowych, ale przede wszystkim ze względu na ich dużą konduktywność. Nie wystarczy jednak podjąć próbę wykorzystania cieczy jonowych o bardzo małej konduktywności. Konieczna jest także szczegółowa analiza przebiegu ich charakterystyki przenikalności elektrycznej (ε) w funkcji częstotliwości (f) dla różnych wartości (U) pola BIASu (DC). Zmienność (ε) powinna być jak najmniejsza.

Zatem nadal istnieje potrzeba wytworzenia i zbadania w pełni homogenicznych cieczy ER, tzn. takich, w których składnik aktywny elektrycznie i bazowy olej izolujący stanowią roztwór. Wówczas wymieszanie obu składników dotyczy skali molekularnej, a wtedy rozróżnienie wzrokowe składników takiej cieczy jest praktycznie niemożliwe, nawet pod mikroskopem. Skutki oddziaływania zewnętrznego pola elektrycznego na taką homogeniczną mieszaninę, tj. na molekuły i jony ich składników są praktycznie nieznane. Z dotychczasowych informacji literaturowych wynika, że tylko Japończycy zdołali osiągnąć pojedynczy sukces wytwarzając i badając homogeniczną ciecz ER złożoną z polimerowych ciekłych kryształów, np. [36], jednak wzrosty lepkości takiej cieczy w polu elektrycznym

nie były imponujące. Wśród cieczy jonowych są też takie, które przy odpowiednio długim łańcuchu alkilowym i w pewnym zakresie temperatur osiągają strukturę ciekłokrystaliczną [132]. Podjęcie prób z takimi cieczami jonowymi, o odpowiednio dobranych właściwościach reologicznych i dielektrycznych oraz umożliwiającymi wytworzenie w pełni homogenicznej mieszaniny z olejem bazowym, to kolejne interesujące wyzwanie. Ze względu na dużą różnorodność cieczy jonowych oraz ich specyficzne i unikatowe właściwości należy prowadzić dalsze, szeroko zakrojone badania możliwości ich wykorzystania zarówno w aspekcie elektroreologicznym, jak i tribologicznym.

#### 9. SPIS LITERATURY

- A. Milecki., "Ciecze elektro- i magneto reologiczne oraz ich zastosowanie w technice", Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010;
- 2. W.M. Winslow: "Induced Fibration of Suspensions", J. Appl. Phys. 20 (1949), p.1137;
- 3. A.W. Duff, Pfys.Revf.4, (1896), 23;
- 4. B.E. Conway, A. Dory- Duclaux, in: F.R. Eirich (Ed.) Rheology: "Theory and Applications", 3 Academic Press, NY, 1960;
- 5. W.M. Winslow, U.S. Patent 2417850,1947;
- 6. M. Hebda, A. Wachal: "Tribologia", Wyd. Naukowo Techniczne, Warszawa 1980;
- 7. J. Ferguson, Z. Kemblowski: "Reologia stosowana cieczy", MARCUS, Łódź 1995;
- 8. Z. Kęsy: "Modelowanie i badanie elektroreologicznych i magnetoreologicznych cieczy roboczych", Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom 2009;
- 9. S. Henley, F.E. Filisko: "Flow profiles of Electrorheological suspensions: An alternative model for ER activity, J.Rheol. 43 (1999), p.1323;
- P. Atten, J-N Foulc, N.Felici: "A Conduction Model of the Electrorheological Effect", Int. J. Mod. Phys. B, 8 (1994)2731-2745
- C.W. Wu, H. Conrad: "Electrical properties of electrorheological particle clusters". Mat. Sci. Eng. A 255 (1998), pp.66-69;
- D.L. Klass, T.W. Martinec: "Electroviscous fluids. I. Rheological properties", J. Appl. Phys. 38 (1967), p.67;
- H. Uejima: "Dielectric mechanism and rheological properties of electro-fluids", Jpn. J. Appl. Phys. 11 (1972), p.319;
- 14. Yu.F. Deinega, G. V. Vinogradov: "Electric fields in the rheology of disperse systems", Rheol. Acta 23 (1984), pp.636-651;
- 15. J.E. Stangroom: "Electrorheological fluids", Phys. Tech. Phys. 14 (1983), p.305;
- M. Parthasarath, D.J. Klingenberg: "Electrorheology: mechanisms and models". Sci. Eng. R 17 (1996), pp.57-103;
- 17. Y. Otsubo, K. Watanabe: "Electrorheological behavior of barium titanate suspensions", J. Soc. Rheol. Jpn. 18(1990), p.639;
- 18. C.W. Wu, H. Conrad: "Negative electrorheological effect and electrical properties of a Teflon/silicone oil suspension", J. Rheol. 41 (1997), p.267;
- 19. T. Hao, Y. Xu: "Conductive behaviors of polymer based electrorheological fluid under zero and oscillator mechanical fields", J. Coll. Interface Sci. 181 (1996), pp.581-588;

- 20. T. Hao. A. Kawai, F. Ikazaki: "Mechanism of the electrorheological effect: Evidence from the conductive, dielectric, and surface characteristics of water-free electrorheological fluids", Langmuir 14 (1998), pp.1256-1262;
- T. Hao: "Electrorheological suspensions". Advances In Colloid Interface Sci. 97 (2002), pp.1-35;
- 22. J.N. Foulc, P. Atten, N.Felici, "Macroscopic model of interaction between particles in an electrorheological fluid "./ Electrostatic, 33 (1994), pp.103-112;
- Lu K., Shen R., Wang X., Sun G., Wen W., Lju J., "Polar molecule type electrorheological fluids", Conference ERMR, Dresden, 2008;
- 24. Wen W., Huang X., Yang S., Lu S., Lu K., Sheng P.: "The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles", Nature Materials, 2 (11), 2003, pp.727-730;
- 25. H. Block, J.P. Kelly, A. Qin, T. Watson: "Materials and mechanism in electrorheology", Langmuir, 6 (1990), pp.6-14;
- 26. JE. Stangroom, I. Harness: GB Patent 2153372. 1985;
- 27. W.M. Winslow: U.S. Patent 2661596, 1953;
- 28. W.M. Winslow: U.S. Patent 3047507, 1962;
- 29. G.G. Petrzhik. O.A. Chertkova, A.A. Trapezmkov, Dok. Akad. Nauk USSR 253 (1980);
- 30. M. Kanbara, H. Tomizawara: European Patent 0361931, 1990;
- 31. D.G. Bytt: GB Patent 2189803, 1988;
- 32. D. Gillies, L. Sutcliffe, P. Bailey: GB Patent 2219598, 1989;
- 33. F.E. Filisko, W. F. Armstrong: European Pt. 0265252, 1988;
- 34. H. Tomizawa, M. Kanbara, N. Yoshimura, J. Mitsui, H. Hirano: European Patent 0342041, 1989;
- 35. J.D. Carlson: U.S. Patent 4772407, 1988;
- 36. M. Kanbara, H. Tomizawara: European Patent 0361931, 1990;
- 37. W. Podszun, R. Bloodworth, G. Opperman: U.S. Patent 5503763, 1996;
- 38. C.P. Bryant K. Lal, J.W. Pialet: U.S. Patent 5435932, 1995;
- F. Ikazaki, A.Kawai, T. Kawakami, K. Edamura, K.Sakuri, H. Anzai: "Mechanisms of electrorheology: the effect of the dielectric property", J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998), pp.336-347;
- 40. K.O. Havelka: "ER fluids based on modified", Plenum Press NY (1994);
- 41. Y. Ishino, T. Maruyama, T. Ohsaki, S. Endo, T. Saito, N. Goshima: "Proceedings of the Electrorheological Materials and Fluids Symposium", red. K.O. Havelka, F. Filisko, Plenum Press NY (1994);

- 42. R. Sakurai, H. See, T. Saito, M. Sumita: "Effect of matrix viscoelasticity on the electrorheological properties of particle suspensions", Electroanal. Chem. 445 (1998), pp.235-250;
- 43. Y. Otsubo, K. Edamura: "Static yield stress of electrorheological fluids", J. Colloid Interface Sci. 172 (1995), pp.530-535;
- 44. T. Saito H. Anzai, S. Kuroda, Z. Osawa: "Electrorheological particles composed of polymer core with controlled diameter and electro-conductive/nonconductive double layers shell", Int. J. Mod. Phys. B 13 (1999), pp.1689-1696;
- 45. P. Placke, R. Richert, E. Fischer, V. Edel. L. Reversât: "Field-induced structural ordering in electrorheological fluids", Colloid Polym. Sci. 273 (1995), pp.1156-1162;
- 46. R. Bloodworth, E.Wendt: "ER fluids based on polyurethane dispersions: structure and properties" Polym. Prepr. 35 (1992), pp.185-193;
- 47. T.G. Mezger: "The Rheology Handbook", 2<sup>nd</sup> edition, Vincentz Network, Hannover 2006;
- 48. H. Block, J.P. Kelly: "Electro-Rheology", J. Phys. D, 21 (1988), p.135-154;
- 49. H. Conrad, Y. Li, Y. Chen: "The temperature dependence on the electrorheology and related electrical properties of corn starch/corn oil suspensions", Rheol. 39(5) (1995), p.1041;
- 50. Y. Chen, A.F. Sprecher, H. Conrad: "Electrostatic particle-particle interaction in Electrorheological Fluids", Appl. Phys. 70 (1990), p.6796;
- Inoue A, Misawa S.: "Electrorheological effect of liquid crystalline polymers", J Appl. Poly, Sci (1995), p.3191;
- 52. Inoue A, Ide Y, Misawa S, Yamada H.: "Properties of ER fluids comprised of liquid crystalline polymers". In: Proc. 6th Int. Conf. on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions and their Applications. Singapore 1998;
- T.Nakamura, N.Saga, M.Nakazawa: "Variable viscous control of a homogeneous ER fluid device considering its dynamic characteristics". Mechatronics 14, (2004), pp.55-68;
- 54. T. Honda, T. Sasada, K. Kurosawa: "The Electroviscous Effect in the MBBA Liquid Crystal", Jap. J. Appl. Phys. 17 (1978), p.1525;
- 55. T. Honda, K. Kurosawa, T. Sasada: "Electroviscous Effect in Liquid Crystals", Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979), p.167;
- A. Inoue, S. Maniwa: "Electrorheological Behavior of Two Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystalline Polymers", J. Appl. Polym. Sci. 59 (1996), pp.797-802;

- 57. K. Tanaka, Y. Oiwa, R. Akiyama. A. Kubono: "Shear Thinning and Electro-Rheological Effect for Neat Liquid Crystalline Polisiloxane in the Vicinity of Isotropic-Liquid Crystalline Phase Transition", Polym. J. 30 (1998), p.171-176;
- 58. M. Ciszewska: "Ciecze elektroreologiczne z aktywną matrycą ciekłokrystaliczną", Rozprawa Doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2007;
- 59. K. Negita: "Electrorheological effect in the nematic phase of MBBA" Chem. Phys. Lett. 246 (1995), pp.353-357;
- 60. S. Fukayama, K. Negita: "Effect of electric field on the rheology of ferroelectric liquid crystal MORA- 8", Mol. Liq. 90 (2001), pp.131-137;
- K. Negita: "Rheological properties in cholesteric and blue phases of cholesteryl isostearyl carbonate: viscosity and effect of electric field on the rheology", Liq. Cryst. 24 (1998), pp.243-246;
- 62. K. Negita: "Electrorheological effect in the nematic phase of 4-n-pentyl-4'cyanobiphenyl", J. Chem. Phys. 105 (1996), p.7837;
- 63. K. Yang, A.D. Shine: "Electrorheology of a nematic poly(«-hexyl isocyanate) solution", J. Rheol. 36 (1992), p.1079;
- 64. A. Inoue, S. Maniwa: "Electrorheological Effect of Liquid Crystalline Polymers", J. Appl. Phys. Sci. 55 (1995), p.113-118;
- A. Inoue. S. Maniwa: "Electrorheological Effect of Liquid Crystalline Polymers", Int. J. Mod Phys. B 10 (1996), p.3191;
- 66. A. Inoue, S. Maniwa, Y. Ide: "Relation Between Molecular Structure and Electrorheological Effect in Liquid Crystalline Polymers", J. Appl. Phys. Sci. 64 (1997), pp.303-310;
- 67. A. Inoue, Y. Ide, H. Oda: "Influence of Dilution by Polydimethylsiloxane on Electrorheological Effect of Side-Chain Liquid Crystalline Polysiloxane", J. Appl. Polym. Sci. 64 (1997), pp.1319-1328;
- R.T. Bonnecaze, J.F. Brady: "Dynamic simulation of an electrorheological fluid", J. Chem. Phys., Vol. 96, No.3.1, pp. 2183-2202.
- 69. A. Inoue, Y. Ide, S. Maniwa, H. Yamada. H. Oda: "Properties of ER fluids comprised of liquid crystalline polymers", Int. J. Mod. Phys. B 13 (1999), pp.1966-1974;
- 70. H. Kito, K. Tajiri, H. Orihara, Y. Ishibashi, M. Doi. A. Inoue: "A novel mechanism of Electrorheological effect in polymer blends", Int. J. Mod. Phys. B 13 (1999), pp. 1983-1989;

- N. Takesue, J. Furusho, A. Inoue: "Influence of electrode configuration and liquid crystalline polymer type on electrorheological effect", J. Appl. Phys. 94 (2003), pp. 5367-5373;
- 72. H. Orihara, Y. Hosoi, K. Tajiri: "Electrorheological properties of a type-I immiscible polymer blend: Scaling and structural changes", J. Rheol. 43 (1998), p.125;
- 73. H. Orihara. Y. Ikeyama, S. Ujmie, A. Inoue: "Observations of immiscible polymer blend electrorheological fluids with a confocal scanning laser", J. Rheol. 45 (2003);
- 74. H. Orihara, M. Doi, Y. Ishibashi: "Two types of mechanism of Electrorheological effect in polymer blends", Int. J. Mod Phys. B 13 (1999);
- 75. H. Orihara. A. Taki. M. Doi: "Electrorheological properties of a mixture of two immiscible fluids having the same viscosity", J. Rheol. 45 (2001);
- 76. T.J.Kałdoński: "Badania i ocena alkoksymetyloimidazolowych cieczy jonowych jako nowych smarów dla stalowych węzłów tribologicznych". Rozprawa doktorska, WAT, Warszawa, 2012;
- 77. T.J. Kałdoński, T. Kałdoński: "Lubricity and surface properties of selected imidazoliumbased ionic liquids", International Conference BALTRIB2009, Kaunas-Lithuania, 2009;
- T.J.Kałdoński: "Badanie właściwości tribologicznych wybranych cieczy jonowych", Sprawozdanie końcowe z realizacji pracy GD/917/2010;
- M. Grodzicki: "Ocena skuteczności działania cieczy jonowych, jako dodatków smarnościowych", Praca Dyplomowa, WAT, Warszawa 2011 (promotor prof. dr hab. inż. T. Kałdoński);
- 80. Tomasik A., VIII Studenckie Spotkania Analityczne 03.2007, http://home.agh.edu.pl /~kca/ssa/ssaVIII/8\_referat\_1.pdf, Internet 12.01.2011;
- 81. J.Pernak: "Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku", Przemysł Chemiczny, 8-9/2003;
- 82. Hagiwara R., Ito Y.: "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions", Journal of Fluorine Chemistry, 2000;
- 83. Seddon R., Plechkova N.: "Applications of ionic liquids in the chemical industry", Chemical Society Reviews, 2008;
- Kałdoński T.J., Kałdoński T.: "Physicochemical Self- Lubricating Mechanism of Porous Sliding Bearings". Solid State Phenomena, vol.113,2006;
- 85. Kałdoński T.J., Pakowski Cz., Ozimina D., Kałdoński T.: "Comparative Investigations Superficial and Lubricating Ability Properties of Petroleum Products and Ionic Liquids". Second European Conference on Tribology-ECOTRIB 2009, Pisa- Italy, 2009;

- 86. T.J.Kałdoński: "Research on Alkiloimidazolium Ionic Liquids as Lubricants for Steel Tribological Nodes", Military University of Technology, Warsaw, 2016;
- M.D. Bermundez, A.E.Jimenez, J.Sanes, F.J. Carrion: "Ionic liquids as advanced lubricant fluids Molecules", 2009, pp. 2888-2908;
- Pernak: "Ciecze jonowe", Politechnika Poznańska, Poznań, czerwiec 2005, www.staff.amu.edu.pl/~cztc/1\_Prof\_Pernak.ppt;
- 89. A.Tomasik: "Zielone rozpuszczalniki ciecze jonowe", artykuł z witryny home.agh.edu.pl/~kca/ssa/ssaVIII/8\_referat\_1.pdf, marzec 2007;
- 90. K.E.Johnson: "What's an Ionic Liquid" The Electrochemical Society, 2007;
- 91. T.J.Kałdoński: "Ciecze jonowe- perspektywiczne oleje smarujące". Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2014;
- 92. Truhan J.Qu J. J., Lau H., Dai S., Blau P. J.: "Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives", Tribology Letters, Vol. 22, No. 3,2006, p.1560;
- 93. Wassercheid P., Welton T. (Eds.): "Ionic Liquids in Synthesis". Second, Completely Revised and Enlarged Edition", Wiley – WCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2008, ISBN 978-3-527-31239-9;
- 94. Aki S.N.V.K., Brennecke J.F., Samantha A.: "How Polar are Room Temperature Ionic Liquids". Chemical Communication", 2001, p.876-889;
- 95. Ozimina D.: "Przeciwzużyciowe warstwy wierzchnie w układach tribologicznych", Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2002;
- 96. Polska Norma: PN-EN ISO 2719:2016-08. "Oznaczenie temperatury zapłonu-Metoda zamkniętego tygla Penskyego-Martensa", 2016;
- 97. R.Kocjan: "Chemia analityczna. Analiza instrumentalna", Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa,2002;
- 98. Hiroyuki Ohno: "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", Wiley & Sons, Inc., 2005;
- 99. Susan M.A. B.H. Noda A., Watanbe M: "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", Ohno H. (Ed.), Wiley, New York, 2001;
- 100. Liu X.Q., Zhou F., Liang Y.M., Liu W.M.: "Tribological Performance of Phosphonium Based Ionic Liquids for an Aluminum – on – Steel System and Options on Lubrication Mechanism". Wear 261 (2006), pp. 67-74;
- 101. Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa, 1974;
- 102. Materiały Chemical Reagents J.S.C. (POCH), Gliwice, Polska;
- 103. Karty charakterystyki; Materiały Sigma-Aldrich Sp.z o.o., www.sigma-aldrich.com;
- 104. Źródło Solvay Solexis Fomblin Lubricants www.solvaysolexis.com;

- 105. T.J.Kałdoński, Ł.Gryglewicz, M.Stańczyk, T.Kałdoński: "Badanie właściwości powierzchniowych i smarnościowych wybranych olejów perfluoropolieterowych". Biuletyn WAT Vol. LX, nr 3, 2011, pp.165-183;
- 106. Norma Obronna NO-91-A266, Materiały pędne i smary, Silikonowa ciecz tłumiąca klasy lepkościowej 350 mm2 /s Kod MPS S-9773, 2014 ;
- 107. M.Mrukiewicz: "Wpływ kabli pomiarowych na wyniki spektroskopii dielektrycznej smektycznych ciekłych kryształów", Praca dyplomowa, WAT, Warszawa, 2011;
- 108. Instrukcja obsługi refraktometru RL-1 PZO, Warszawa;
- 109. Instrukcja obsługi tensometru KSV Sigma 701, Helsinki, Finlandia;
- 110. Instrukcja obsługi łaźni termostatującej Julabo F-12.(www. julabo.de);
- 111. Polska Norma: PN-ISO 2909:2009. "Przetwory naftowe. Obliczanie wskaźnika lepkości na podstawie lepkości kinematycznej", 2009;
- 112. Polska Norma: PN-EN ISO 3104:2004. "Przetwory naftowe. Ciecze przezroczyste i nieprzezroczyste. Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej", 2004;
- 113. Lord Material Division, (www.smarttec.co.uk) (strona internetowa firmy LORD);
- 114. M.Mrukiewicz: "Mody molekularne i intramolekularne w dwuczęstotliwościowych mieszaninach neumatycznych". Rozprawa doktorska, WAT, Warszawa, 2015;
- 115. P.Perkowski: "Spektroskopia dielektryczna smektycznych ciekłych kryształów".Warszawa, WAT, 2010;
- 116. Instrukcja obsługi analizatora impedancji firmy Hewlett Packard HP 4192A, USA;
- 117. Materiały informacyjne firmy Sassoll Group, Steel.S Poland, 2014;
- 118. Instrukcja obsługi reometru Physica MCR 101 firmy Anton Paar Germany GmbH;
- 119. R. Lewandowski, M. Słowik: "Modelowanie mechanicznego zachowania cieczy używanej w tłumikach drgań", JCEEA, (2/14), 2014;
- Karta informacyjna. Product Data Sheet-SSPLUS Polyalphaolefins (PAO). Exon Mobil Chemical, 150024, 2007;
- Karta charakterystyki. Oleje bazowe SN-100, SN-150, SN-400, SN-650, Orlen Oil Sp. z o.o., 2009;
- 122. Źródło: Charakterystyka produktu HIPOL 15F. www.orlenoil.pl;
- 123. Instrukcja obsługi Łaźni TAMSON TV2000, Netherlands, 2010;
- 124. Instrukcja obsługi wiskozymetru AMVn Anton Paar, Niemcy, 2011;
- 125. Źródło: Charakterystyka produktu Platinum Classic Mineral 15W/40. www.orlenoil.pl;
- 126. Źródło: Charakterystyka produktu Hydrol HL 46. www.orlenoil.pl;

- Y. Zhao, K. Dong, X. Liu, S. Zhang, J.Zhu, J.Wang: "Structure of ionic liquids under external electric field: a molecular dynamics simulation", Molecular Simulation, 2011, pp. 172-178;
- 128. Bermudez M.D., Jimenez A.E., Sanes J., Carrion F.J.: "Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids Molecules", 2009;
- 129. Freire M.G., Carvallo P.J., Fernandes A.M., Marucho J.M., Queimada A.J., Cautinho J.A.P.: "Surface Tension of Imidazolium Based Ionic Liquids: Anion, Cation, Temperature and Water Effect", 2007, pp. 621-630;
- 130. Reriak J.: "Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI-wieku" Przemysł chemiczny, 2003;
- Trulove P. C, Mantz R. A: "Electrochemical Properties of Ionic Liquids". Ch. 3.6. in "Jonic Liquid in Synthesis". Wassercheid P., Welton T. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2008.
- 132. Holbrey J.D., Rogers R.D., Physicochemical Properties of Ionic Liquids: Melting Points and Phase, in book: Ionic Liquids in Synthesis. Second edition, Wessercheid P. and Welton T. (Eds), Willey – VGH Verlags GmbH &Co. kGaA, Weinheim 2008, s. 57-72.

#### **10. WYKAZ TABEL**

Tabela 1. Podstawowe modele reologiczne cieczy [8]

- Tabela 2. Modele reologiczne cieczy ER i MR [8]
- Tabela 3. Parametry cieczy jedno i dwufazowych [8]
- Tabela 4. Parametry cieczy ER wytworzonej na bazie oleju silikonowego [1]
- Tabela 5. Nieorganiczne i organiczne heterogeniczne ciecze ER
- Tabela 6. Komercyjne ciecze elektroreologiczne
- Tabela 7. Podstawowe aniony tworzące ciecze jonowe [79-81]
- Tabela 8. Podstawowe kationy tworzące ciecze jonowe [79-81]
- Tabela 9. Przykładowe wartości przenikalności elektrycznej [91, 101,103]
- Tabela 10. Dane techniczne tensometru KSV Sigma 701 [109]
- Tabela 11. Dane techniczne łaźni termostatującej Julabo F-12 [110]
- Tabela 12. Dane techniczne łaźni termostatującej TAMSON TV2000 [123]
- Tabela 13. Dane techniczne mikrolepkościomierza AMWn Anton Paar [124]
- Tabela 14. Podstawowe dane techniczne refraktometru RL1 PZO [108]
- Tabela 15. Oznaczenia poszczególnych zestawów przystawki
- Tabela 16. Max. wartości natężenia pola elektrycznego, jakie można uzyskać przy różnych zestawieniach wrzecion i pojemników, przy maksymalnej wartości napięcia zasilającego równej 6500 [V]
- Tabela 17. Wartości współczynnika SRC dla poszczególnych zestawów
- Tabela 18. Wartości współczynnika SMC dla poszczególnych zestawów
- Tabela 19. Wynik badań mieszalności
- Tabela 20. Gęstość wybranych olejów, cieczy jonowych oraz ich mieszanin
- Tabela 21. Wyniki pomiarów lepkości kinematycznej i dynamicznej, olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin
- Tabela 22. Wyniki pomiarów współczynnika załamania światła oraz refrakcji właściwej olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin
- Tabela23. Wyniki pomiarów cieczy ER LID3354s
- Tabela 24. Wyniki pomiarów mieszaniny GP1+CJ001
- Tabela 25. Wyniki pomiarów mieszaniny PAO-6+CJ008
- Tabela 26. Wyniki pomiarów mieszaniny GP1+CJ001 z reometru Anton Paar

Tabela 27. Wyniki pomiarów stałej dielektrycznej, rezystancji, konduktywności olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin

### 11. WYKAZ RYSUNKÓW

Rys. 1. Rozkład szybkości w ścinanej warstwie cieczy

- Rys. 2. Krzywe płynięcia cieczy nienewtonowskich 1- Ciecz binghamowska, 2 Ciecz pseudoplastyczna, 3 Ciecz newtonowska, 4 Ciecz dylatacyjna [6]
- Rys. 3. Ogólna klasyfikacja cieczy nienewtonowskich [1]
- Rys. 4. Model tarcia na granicy faz emulsji [6]
- Rys. 5. Teoretyczne modele reologiczne cieczy: a) Hooka, b) Saint-Venanta, c) Newtona; gdzie: F siła wywołująca przemieszczenie, T- siła tarcia [8]
- Rys. 6. Krzywe płynięcia cieczy ER i MR; gdzie: a) Model Herschela Bulkleya, b) Model Ostwalda, c) Model Binghama, d) Model dwuwiskotyczny [8]
- Rys. 7. Schemat przebudowy struktury zawiesiny ER [16]
  - a) tworzenie się struktury łańcuchowej pod wpływem pola elektrycznego,
  - b) sprężyste odkształcenie łańcuchów pod wpływem działania sił ścinających,
  - c) zrywanie się łańcuchów pod wpływem przekroczonej wartości granicznej siły ścinającej,

d) odtworzenie struktury łańcuchowej w polu ścinania.

- Rys. 8. Tworzenie struktury lamelarnej przez fazę stałą w zawiesinie ER poddanej działaniu sił ścinających i pola elektrycznego w układach pomiarowych o różnej geometrii:
  - a) powstawanie równoległych warstw między płaskimi elektrodami;
  - b) formowanie się struktury cylindrycznej w układzie obracających się równoległych płytek;
  - c) powstawanie dysków między współosiowymi cylindrami [9].
- Rys. 9. Schemat przedstawiający zachowanie cząstek fazy stałej zawiesiny ER przed i po podłączeniu pola elektrycznego [20]
- Rys. 10. Krzywe płynięcia cieczy ER [8]:
  - a) cieczy dwufazowej składającej się z krochmalu i oleju silikonowego ( $\phi_0=0,3$ )
  - b) cieczy jednofazowej (polimerowe ciekłe kryształy)
- Rys. 11. Charakterystyki cieczy elektroreologicznej [1]
  - a) naprężenie graniczne w funkcji natężenia pola elektrostatycznego
  - b) naprężenie graniczne w funkcji szybkości ścinania
- Rys. 12. Zależność współczynnika cieczy S od szybkości ścinania (a) oraz natężenia pola (b) [1]

- Rys. 13. Charakterystyki lepkościowe jednorodnej cieczy ER polimeru ciekłokrystalicznego [53]
- Rys. 14. Charakterystyki temperaturowe jednorodnej cieczy ER polimeru ciekłokrystalicznego przy szybkości ścinania 100 s<sup>-1</sup> [53]
- Rys. 15. Krzywe płynięcia polisiloksanu (30 atomów Si w łańcuchu) połączonego z grupą mezogeniczną alifatycznymi odcinkami o różnej długości (S = 3, 5 i 11 atomów węgla), symbole puste 0 V/mm; symbole zapełnione 2 kV/mm [66]
- Rys. 16. Wzór chemiczny ciekłokrystalicznego polisiloksanu typu A i B [70]
- Rys. 17 (a,b,c). Schemat mechanizmu ER w mieszaninach typu A [71]
- Rys. 18 (a,b,c,d). Diagram fazowy szybkość ścinania natężenie pola elektrycznego, przedstawiający symulację zachowania emulsji typu A w trakcie pomiarów elektroreologicznych [72]
- Rys. 19 (a,b,c). Schemat mechanizmu ER w mieszaninach typu B [73]
- Rys. 20. Klasy cieczy jonowych o charakterystycznych kationach [86, 89]
- Rys. 21. Klasyfikacja cieczy jonowych na przykładzie cieczy imidazoliowych [86, 88]
- Rys. 22. Zależność lepkości cieczy jonowych od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym [79, 92]
- Rys. 23. Porównanie struktury soli nieorganicznej ze strukturą RTIL [86,93]
- Rys. 24. Okno elektrochemiczne mieszaniny dwóch soli [BMIM][(CF3SO3)2N] w stosunku 76÷24% [mol] określone z użyciem elektrody roboczej z zeszklonego węgla – GC (ang. Glassy carbon)oraz z platyny (Pt) [86,93]
- Rys. 25 Algorytm realizacji rozprawy doktorskiej i badań własnych
- Rys. 26. Laboratoryjne szkiełko zegarowe
- Rys. 27. Olej bazowy i ciecz jonowa w kolbie szklanej
- Rys. 28. Kolby wraz z cieczami w płuczce ultradźwiekowej
- Rys. 29. Stanowisko do badania gęstości cieczy: Tensometr KSV Sigma 701 (1) łaźnia termostatująca Julabo F-12 (2) oraz PC (3)
- Rys. 30. Okno programu sterującego KSV Sigma 701
- Rys. 31. Wiskozymetr Pinkiewicza o znanej stałej k
- Rys. 32. Łaźnia termostatująca TAMSON TV2000
- Rys. 33. Stanowisko do oznaczania lepkości kinematycznej cieczy. (1) wiskozymetr AMVn Anton Paar; (2) Komputer do rejestracji wyników
- Rys. 34. Bieg światła w refraktometrze Abbego [108]
- Rys. 35. Refraktometr laboratoryjny Abbego, produkcji polskiej model RL1-PZO

- Rys. 36. Okular refraktometru z podziałką
- Rys. 37. Reometr Brookfield DV-III Ultra
- Rys. 38. Projekt wykonania przystawki wraz z cylindrem PCE 11 do reometru Brookfielda
- Rys. 39. Przystawka PCE 11 wraz z cylindrami o różnych średnicach
- Rys. 40. Cylinder zewnętrzny z wbudowanymi elektrodami
- Rys. 41. Wrzeciona LV-4 oraz SC4-31
- Rys. 42. Zmodyfikowane wrzeciona wewnętrzne
- Rys. 43. Zasilacz wysokonapięciowy HCP 14-6500 firmy FUG Elektronik GmbH
- Rys. 44. Stanowisko do badania cieczy ER: 1 reometr Brookfield DV-III Ultra, 2 – przystawka do badania cieczy elektroreologicznych PCE 11, 3 – zasilacz wysokiego napięcia HCP 14-6500, 4 - komputer PC z oprogramowaniem Reocalc 32 do sterowania stanowiskiem pomiarowym
- Rys. 45. Ekran startowy programu Reocalc 32 v. 2.6 do prowadzenia pomiarów
- Rys. 46. Reometr Physica MCR 101 firmy Anton Paar Germany GmbH
- Rys. 47. Układ pomiarowy typu płytka-płytka
- Rys. 48. Analizator impedancji firmy Hewlett Packard (USA) typ HP 4192A
- Rys. 49. Komórka pomiarowa z elektrodami ITO
- Rys. 50. Stanowisko do badań w spektroskopii dielektrycznej
- Rys. 51. Mikroskop optyczny firmy NIKON ECLIPSE LV100 współpracujący z komputerem
- Rys. 52. Naczynie z elektrodami
- Rys. 53. Mieszanina GP1+CJ006 5%
- Rys. 54. Mieszanina Y04+CJ008 5%
- Rys. 55. Mieszanina GP1+ CJ001 5%
- Rys. 56. Mieszanina PAO+CJ008 5%
- Rys. 57. Zależność gęstości olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin od temperatury
- Rys. 58. Zależność lepkości kinematycznej (v) olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin od temperatury (*T*)
- Rys. 59. Zależność lepkości dynamicznej ( $\eta$ ) olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin od temperatury (T)
- Rys. 60. Wskaźnik lepkości (VI) olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin
- Rys. 61. Współczynnik złamania światła n<sub>D</sub> olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin

- Rys. 62. Refrakcja właściwa rD olejów bazowych, cieczy jonowych i wytworzonych mieszanin
- Rys. 63. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla cieczy ER LID3354s
- Rys. 64. Zależność naprężenia ścinającego *τ* od natężenia pola elektrycznego E dla cieczy ER LID3354s
- Rys. 65. Zależność lepkości  $\eta$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla cieczy ER LID3354s
- Rys. 66. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla mieszaniny GP1+CJ001
- Rys. 67. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od natężenia pola elektrycznego E dla mieszaniny GP1+CJ001
- Rys. 68. Zależność lepkości  $\eta$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla mieszaniny GP1+CJ001
- Rys. 69. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla mieszaniny PAO6+CJ008
- Rys. 70. Zależność naprężenia ścinającego  $\tau$  od natężenia pola elektrycznego E dla mieszaniny PAO6+CJ008
- Rys. 71. Zależność lepkości  $\eta$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  dla mieszaniny PAO6+CJ008
- Rys. 72. Zależność lepkości  $\eta$  w czasie t dla mieszaniny GP1+CJ001 podczas skokowego przyrostu napięcia zasilającego układ
- Rys. 73. Stała dielektryczna  $\varepsilon$  olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin
- Rys. 74. Rezystancja R olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin
- Rys. 75. Konduktywność  $\sigma$  olejów bazowych, cieczy jonowych oraz ich mieszanin
- Rys. 76. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej (ε) cieczy jonowej CJ 001 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia BIAS-u (DC)
- Rys. 77. Wykres zależności rezystancji (R) cieczy jonowej CJ 001 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 78. Wykres zależności konduktywności (σ) cieczy jonowej CJ 001 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 79. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej (ε) cieczy jonowej CJ 008 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) napięcia pola BIAS-u (DC)
- Rys. 80. Wykres zależności rezystancji (R) cieczy jonowej CJ 008 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 81. Wykres zależności konduktywności (σ) cieczy jonowej CJ 008 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)

- Rys. 82. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej (ε) oleju bazowego GP-1 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIASu (DC)
- Rys. 83. Wykres zależności rezystancji (R) oleju bazowego GP-1 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 84. Wykres zależności konduktywności (σ) oleju bazowego GP-1 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 85. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej (ε) oleju bazowego PAO-6 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia pola BIASu (DC)
- Rys. 86. Wykres zależności rezystancji (R) oleju bazowego PAO-6 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 87. Wykres zależności konduktywności (σ) oleju bazowego PAO-6 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 88. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej (ε) mieszaniny GP-1 + CJ 001 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 89. Wykres zależności rezystancji (R) mieszaniny GP-1 + CJ 001 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 90. Wykres zależności konduktywności (σ) mieszaniny GP-1 + CJ 001 od częstotliwości
  (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 91. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej (ε) mieszaniny PAO-6 + CJ 008 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 92. Wykres zależności rezystancji (R) mieszaniny PAO-6 + CJ 008 od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 93. Wykres zależności konduktywności (σ) mieszaniny PAO-6 + CJ 008 od częstotliwości
  (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 94. Wykres zależności części rzeczywistej przenikalności elektrycznej (ε) cieczy wzorcowej ER LID 3354s od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 95. Wykres zależności rezystancji (R) cieczy wzorcowej ER LID 3354s od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)

- Rys. 96. Wykres zależności konduktywności (σ) cieczy wzorcowej ER LID 3354s od częstotliwości (f) dla różnych wartości przyłożonego napięcia (U) pola BIAS-u (DC)
- Rys. 97. Wyniki pierwszego pomiaru zależności przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) od częstotliwości (f) dla próbki cieczy CJ 008 w polu BIAS-u (DC) o małym napięciu (U = 0 ÷ 10 V)
- Rys. 98. Wyniki drugiego (następnego) pomiaru zależności przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) od częstotliwości (f) dla próbki cieczy CJ 008 w polu BIAS-u (DC) o małym napięciu (U = 0 ÷10 V)
- Rys. 99. Widok cieczy ER LID3354s obserwowanej pod mikroskopem polaryzacyjnym
- Rys. 100. Widok mieszaniny PAO6+CJ008 obserwowanej pod mikroskopem polaryzacyjnym
- Rys. 101. Widok mieszaniny GP1+CJ001 obserwowanej pod mikroskopem polaryzacyjnym

#### **12. ABSTRACT**

The results of experimental investigations on electrorheological (ER) properties of lubricating oils containing ionic liquids are presented in this doctoral dissertation. The investigations were realized on the special stand which was projected for this aim. In this stand was used the modified Brookfield viscosimeter. Electrorheological properties of two mixtures were tested, i.e., silicone damping liquid GP-1 which is a polymethyl silicone mixture containing 2% (v/v) of ionic liquid CJ001, i.e., tetrafluoroboran 1-methyl-3-oktyloxymethy- imidazolium as well as base polialfaolefine oil PAO-6 which containing 2 % (v/v) of ionic liquid CJ008, i.e., triheksyloteradecylofosfonium bis(trifluorometylosulfonyl)imide. The investigations showed that the made mixtures generated effect ER, but it was short-lived, suggesting changes in the inner structure of these mixtures. Therefore, were made plans for the next investigations, among others dielectric spectroscopy and microscope in situ these mixtures in external electric fields. The aim of those investigations will be a recording of fading effect ER and reconnaissance of this mechanism. Photographs presented in the work document changes in the structure of mixtures containing ionic liquids that occur under the influence of an external electric field, consisting in the formation of "fibril chains and/or fibril streams" and then their destruction and accumulation of ionic liquid particles at the electrodes.

Keywords: lubricating oils, ionic liquids, electrorheological effect

# 13. ZAŁĄCZNIKI

- Zał. 1. Zestaw badawczy.
- Zał. 2. Zastrzeżenie ochronne.
- Zał. 3. Sprawozdanie o stanie techniki zgłoszenia nr W.124200.
- Zał. 4. Podstawowe dane bibliograficzne zgłoszenia nr W.124200.
- Zał. 5. Decyzja Prawa Ochronnego nr DP.W.124200.7.jgaj (6911/15) na Zestaw Badawczy W.124200 z dnia 10.02.2017 r.

#### ZESTAW BADAWCZY

Przedmiotem wzoru użytkowego jest zestaw badawczy do oceny właściwości elektroreologicznych cieczy.

Znane są reometry rotacyjne o współosiowych cylindrach.

- 5 Zgłoszenie patentowe P.3966660 opisuje urządzenie do wytwarzania pola elektrycznego w reometrze cylindrycznym zawierające metalowe obrotowe wrzeciono umieszczone wewnątrz zbiornika składającego się z dwóch metalowych półpierścieni oddzielonych od siebie przekładkami.
- 10 Zasada pomiaru właściwości reologicznych cieczy zestawem będącym przedmiotem zgłoszenia jest taka sama jak reometrem standardowym. Korzystnym skutkiem wzoru jest, że pomiary mogą się odbywać również w obecności pola elektrycznego działającego na ciecz badaną. Do tego celu 15 zaprojektowano i wykonano z materiału izolującego przystawkę 2. Do przystawki 2 przewodami 8 z zasilacza 3, poprzez zaizolowane w przystawce 2 przewody, przekazywane jest wysokie napięcie do obu elektrod 7 zamocowanych w cylindrze pomiarowym 6. W cylindrze 6 z cieczą badaną 20 zanurza się odpowiednie wrzeciono 5 reometru rotacyjnego.

Istota wzoru użytkowego polega na tym, że Zestaw badawczy zawierający zasilacz 3 wysokiego napięcia, przewody 8, komputer 4, reometr 1, cylinder pomiarowy 6, charakteryzuje się tym, że komputer 4 połączony jest za pomocą przewodów z reometrem 1 posiadającym wrzeciona 5 z izolującymi zawieszkami, które umieszczone są w cylindrze 6 pomiarowym zawierającym dwie elektrody 7, do których poprzez przystawkę 2 do badania cieczy, w której 5 umieszczony jest cylinder 6, przewodami 8 podłączony jest zasilacz 3.

2

Przedmiot wzoru użytkowego został przedstawiony na rysunku fig. 1 przedstawiającym zestaw badawczy z reometrem wraz wyposażeniem niezbędnym do przeprowadzenia badania 10 cieczy ER, zawierającym reometr (1) Brookfield DV-III Ultra - model LV ze standardowymi wrzecionami (5), przystawkę wykonaną z materiału izolującego z kompletem cylindrów (6) zaopatrzonych w elektrody (7) z materiałów odpornych na chemiczne oddziaływanie cieczy, zasilacz (3) wysokiego 15 napięcia podłączony izolowanymi przewodami (8) poprzez przystawkę (2) do elektrod (7), oraz komputer (4) podłączony przewodami do reometru (1). Przewody (8) z zasilacza (3), poprzez zaizolowane w przystawce (2) przewody, zapewniają przekazywanie wysokiego napięcia do

20 obu elektrod (7) zamocowanych w cylindrze pomiarowym (6). Z uwagi na specjalne przeznaczenie przyrządu, m.in. do oceny właściwości ER cieczy jonowych, elektrody (7) wykonano ze stali nierdzewnej austenitycznej AlSl 304 (PN:DH18N9-DIN/EN1.4301) i zatopiono (odizolowano) je w materiale 25 cylindra wykonanego z teflonu z certyfikatem odbioru 3.1

(według PN-EN 10204:2005).

Rafal Parczewski Crocure Contre Parentowy

# 3

#### ZASTRZEŻENIE OCHRONNE

Zestaw badawczy zawierający zasilacz wysokiego napięcia, przewody, komputer, reometr, cylinder pomiarowy, znamienny tym, że komputer (4) połączony jest za pomocą przewodów z reometrem (1) posiadającym wrzeciona (5) z izolującymi 5 zawieszkami, które umieszczone są w cylindrze (6) pomiarowym zawierającym dwie elektrody (7), do których poprzez przystawkę (2) do badania cieczy, w której umieszczony jest cylinder (6), przewodami (8) podłączony jest zasilacz (3).

10

Rafał Parcewski Cznik Pateptowy



| Poszukiwania pr   | owadzone w klasach: JW   |   |  |  |  |
|---|--|---|--|--|--|
| Bazy komputero  | we w których prowadzono poszi  | ukiwania: PL, EPODOC, Espacen   | et, Depatis  |  |  |
| Kategoria<br>dokumentu  | Dokumenty – z po   | Odniesienie<br>do zastrz.1  |  |  |  |
| A, D  | PL P.390660, 2013-04-29, POL   | 390660, 2013-04-29, POLITECHNIKA RADOMSKA,  |  |  |  |
| A   | T.J. Kałdoński , T. Kałdoński, Experimental investigations on<br>relationship between sorptive properties, surface tension,<br>contact angle and lubricity of engine and gear oils,<br>Advanced Tribology — Proceedings of CIST 2008, Springer,<br>Berlin–Heidelberg, 2010,. |   |  |  |  |
| A   | CN102175571 A, 2011-09-07, UNIV XIAN JIAOTONG,   |   |  |  |  |
| A   | JPH02251759 A, 1090-10-09, MITSUI TOATSU CHEMICALS,  |   |  |  |  |
| A   | KR20090126412 A, 2009-12-09, NAT UNIV CHONBUK IND COOP FOUN,   |   |  |  |  |
| A   | PL 170188, 1993-08-23, POLITECHNIKA ŁÓDZKA   |   |  |  |  |
| dokument nod  | ważający nowość wzoru użytkow  | vego  | użytkowego   |  |  |
| A dokument stai<br>E dokument por<br>rozwiązania<br>D dokument cytr<br>Sprawoźdanie w<br>Eugenia Askors                   | iowiący znany stan techniki, ale<br>Iważający nowość wzoru użytk<br>owany w zgłoszeniu<br>wykonał: data<br>ka 10 09 2015   | niepodwazający nowosci wzoru<br>owego, ale opublikowany po o<br>a podpi<br>r dokument podpisany e   | lacie zgłoszenia<br>s                                    |  |  |
| A dokument pou<br>A dokument star<br>E dokument poc<br>rozwiązania<br>D dokument cyto<br>Sprawoźdanie v<br>Eugenia Askors | iowiący znany stan techniki, ale<br>Iważający nowość wzoru użytk<br>owany w zgłoszeniu<br>vykonał: data<br>ka 10 09 2015<br>Uwagi do z   | niepodwazający nowosci wzoru<br>owego, ale opublikowany po o<br>a podpi<br>r dokument podpisany e<br>głoszenia                                | lacie zgłoszenia<br>s                                    |  |  |
| A dokument stai<br>E dokument stai<br>D dokument cytr<br>Sprawozdanie v<br>Eugenia Askors                                 | iowiący znany stan techniki, ale<br>Iważający nowość wzoru użytk<br>owany w zgłoszeniu<br>vykonał: data<br>ka 10 09 2015<br>Uwagi do z<br>e zostało wykonane w oparciu<br>dn. 25 06 2015r  | niepodwazający nowosci wzoru<br>owego, ale opublikowany po o<br>a podpi<br>r dokument podpisany e<br>głoszenia<br>u o informacje zamieszczone | lacie zgłoszenia<br>s<br>lektronicznie<br>w zastrzeżeniu |  |  |
| A dokument stai<br>E dokument stai<br>D dokument cytu<br>Sprawoźdanie v<br>Eugenia Pekors<br>Sprawoźdanie ochronnym z     | iowiący znany stan techniki, ale<br>Iważający nowość wzoru użytk<br>owany w zgłoszeniu<br>vykonał: data<br>ka 10 09 2015<br>Uwagi do z<br>e zostało wykonane w oparciu<br>dn. 25 06 2015r  | niepodwazający nowosci wzoru<br>owego, ale opublikowany po o<br>a podpi<br>r dokument podpisany e<br>głoszenia<br>u o informacje zamieszczone | lacie zgłoszenia<br>s<br>lektronicznie<br>w zastrzeżeniu |  |  |

| JPRP Register Plus  | http://regserv.uprp.pl/register/application?lng=de&number=W.124200   |  |                 |
|---|--|--|-----------------|
|   |  |  |                 |
|   |  |  |                 |
|   |  |  |                 |
| <ul> <li>Werschliesene parale</li> <li>Wirschlichene zuschliesenen</li> </ul> |  | URZĄD PATENTOWY<br>RZECZYPOSPOLITEL POLSKIEL   |                 |
| - Proves  |  |  |                 |
| Podstawowe dane bibliograficzne:  | W.124200   |  | Diskou          |
| - Uszczegikowienie  |  |  |                 |
| Server Publicasj  |  |  |                 |
| • Drnkug<br>•   | r  | y  | 7               |
| Numer zgłoszenia, data zgłoszenia   | W.124200   | 25.06.2015   |                 |
| Tytuł / Nazwa produktu  | Polski :   | Zestaw badawczy  |                 |
|   | Angielski :  | Research set   |                 |
| Wlaściciel  | WOJSKO   | VA AKADEMIA TECHNICZNA IM. JAROSŁAWA   |                 |
| Status  | Postenous  | vie w toku   |                 |
| Numan galagrania  | rostępowal   | ne w toku  |                 |
| Duta zgloszenia   | 2015 06 24   |  |                 |
| Tytul polski / Nazwa produktu   | Zestaw had   |  |                 |
| Tytul annielski   | Research se  | anczy<br>st  |                 |
| Klasyfikacia MKP  | 8 · GOIN 1   | 1/14   |                 |
| Kiasyinacja (fik)   | WOISKON  | wa akademia techniczna im jarosława  |                 |
| Wlaściciel  | DABROW   | SKIEGO, Warszawa / PL  |                 |
| Twórca  | JUDA JAROSŁAW, Warszawa / PL   |  |                 |
| Twórca  | KAŁDOŃSKI TADEUSZ, Warszawa / PL   |  |                 |
| Twórca  | KAŁDOŃSKI TOMASZ JAN, Warszawa / PL  |  |                 |
| Twórca  | KĘSY ZBIGNIEW, Radom / PL  |  |                 |
| Тwórca  | KĘSY ANDRZEJ, Radom / PL   |  |                 |
| Zakres pełnomocnictwa /<br>Pełnomocnik  | Ogólne / Parczewski Rafał  |  |                 |
| Data ogloszenia, numer BUP, kod<br>publikacji                                 | 2017-01-02, 1/2017, P003 - Zgłoszenia wynalazków lub wzorów<br>użytkowych UI<br>DR - DEPARTAMENT REJESTRÓW |  |                 |
| Miejsce pobytu akt  |  |  |                 |
|   |  | ning and a second s |                 |
| Oczekiwana kwota (w PLN) oraz<br>data pľatności za kolejny okres<br>ochrony   | 250.00, 20   | 17-06-26   |                 |
|   |  |  |                 |
| z 1   |  |  | 12.07.2017. 16: |
| State of the second   |
|--|
| URZĄD PATENTOWY  |
| CZCZTPOSPOLITEJ POLSKIEJ<br>tel.: (+48) 22 579 05 55 i fax: (+48) 22 579 00 01   |
| e-mail: kontakt@uprp.gov.pl   www.uprp.gov.pl  |
| Departament Badań Patentowych  |
| 3/44 1DCM/1744/02437943, 10.02.2017  |
| Nasz znak: DP.W.124200.7. jgaj   |
| Wasz znak: 6911/15   |
| 1. 100 - and an international Andrew Carton States   |
| DECYZJA  |
| Na podstawie art. 94. art.95 w związku art. 315 urt. 2 nart.   |
| ustawy z dnia 30 czerwca 2000r. Prawo własności przemysłowej (Dz 11 z 2013 z przem z 1412)   |
| udziela na rzecz   |
| WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA IM JA DOSLAWU DAST  |
| A SAROSLAWA DABROWSKIEGO, Warszawa, Polska   |
| PRAWA OCHRONNEGO   |
| na wzór użytkowy pt.:  |
| Zestaw badawczy  |
|  |
| pod warunkiem uiszczenia opłaty w wysokości 250zł. za I okres ochrony wzoru użytkowego rozposzumiem i  |
| 2010-00-251 obejmujący 1-3 rok ochrony*.   |
| Podstawa prawna; art. 224 ust. 1 ustawy Prawo właspości przewych   |
| stanowiacej załącznik nr 1 do rozporządzenia Rady Ministrów z 8. września 2016   |
| przemysłowych, znaków towarowych związanych z ochroną wynalazków, wzorów użytkowych wzorów   |
| r. Nr 90. poz. 1000. z 2004 r. Nr 35. poz. 309. z 2008 r. Nr 41. poz. 241 poz. 2014  |
| Lirzad Patenteur, D.D.   |
| orząd i alentowy RP wzywa do wniesienia tej opłaty w ciągu trzech miesięcy od dnia doręczenia decyzii  |
| W razie nieuiszczenia wskazanej opłaty w uprzegowanie i się i si |
| ust. 2 w związku z art. 100 ust. 1 ustawy Prawo własności przemysłowej styliodzi wszy dostawie art. 52   |
| udzieleniu prawa ochronnego.   |
| Od niniejszej decyzji stronie służy wniosek o pozew  |
| terminie dwóch miesięcy od dnia jej doręczenia.  |
| Na podstavije za 202   |
| Patentowy RP wzywa do wniegionie w tasności przemysłowej oraz pkt I ppkt 15 powołanej tabeli opłat Urząd   |
| udzieleniu prawa ochronnego.   |
|  |
| rzecz, pat, Rafał Parczewski   |
| WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA   |
| IM. JAROSLAWA DABROWSKIEGO   |
| 0.908 Warszawa 49  |
| Vauta Varenslie  |
| Molanta Gajewska   |
| /-dokument podnisany elektronicanie/   |
| eckuonicznie/  |
|  |
|  |
| * Daugers for  |
| Jeżeli w chwili wydania decyzji rozpoczął się kolejny okres ochrony wzoru użytkowego (kolejna lota) a  |
| v graszający chce przedłużyć ochronę na te okresy (te lata), powinien lącznie z oplatą za l okres ochrony,<br>wymieniona wyżej, wnieść oplate za nastenne okresy (te lata), powinien lącznie z oplatą za l okres ochrony,  |
| L154 L154 L154 L154 L154 L154 L154 L154  |

## **14. DOROBEK NAUKOWY**

- J. Juda, J. Madeja, A. Olszak, Z. Kęsy, T. Kałdoński: "Problematyka badania właściwości cieczy elektroreologicznych", XXV Konferencja Naukowa nt.: "Problemy Rozwoju Maszyn Roboczych" Zakopane, 22-25 stycznia 2012.
- J. Juda: "Badanie i ocena właściwości elektroreologicznych olejów smarowych". GD/721/2012, kierownik pracy.
- 3. J. Juda, J. Madeja, A. Olszak, Z. Kęsy, T. Kałdoński: "Badania właściwości cieczy elektroreologicznych", Hydraulika i Pneumatyka, 2/2012, s. 5.
- 4. J. Juda, T. Kałdoński, T.J. Kałdoński, Z. Kęsy, A. Kęsy: *"Zestaw badawczy"* Zgłoszenie patentowe nr W.124200 z 25.06.2015 r.
- 5. T.J.Kałdoński, J.Juda, T.Kałdoński: "Badanie właściwości elektroreologicznych cieczy technologicznych". Rozdział 9 w książce pt. "Wybrane metody badań systemów tribologicznych. Cz.1. Ocena właściwości cieczy smarujących systemów tribologicznych" (T.J.Kałdoński), Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2018 r.
- J. Juda, T. J. Kałdoński, T. Kałdoński: "Eksperymentalne badania elektroreologicznych właściwości olejów smarnych zawierających ciecz jonową. Cz. 1. Badania zmodyfikowanym wiskozymetrem Brookfield DV-III Ultra", Biuletyn WAT vol. 68, Nr 3, 2019, pp. 35-65.
- J. Juda, T. Kałdoński, T. J. Kałdoński, M. Mrukiewicz: "Eksperymentalne badania elektroreologicznych właściwości olejów smarnych zawierających ciecz jonową. Cz. 2. Badania w spektroskopii dielektrycznej", Biuletyn WAT, vol.69, Nr 2, 2020, pp. 43-69.
- J. Juda, T. Kałdoński, K. Gocman, T.J. Kałdoński, C. Pakowski: "Eksperymentalne badania elektroreologicznych właściwości olejów smarnych zawierających ciecz jonową. Cz. 3. Mikroskopowe badania mechanizmu efektu ER", Biuletyn WAT, vol.69, Nr 3, 2020, pp. 59-75.
- T. Kałdoński, J.Juda, T.J. Kałdoński: "Właściwości elektroreologiczne i tribologiczne quasihomogenicznych mieszanin węglowodorowych z domieszką cieczy jonowej". Rozdział 1 w książce pt. "Technologie XXI wieku – aktualne problemy i nowe wyzwania. Tom 2, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin 2021.