

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Facultad de Química

CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE GRASAS
LUBRICANTES

Sevilla, Julio de 1997

RAQUEL MONTERO ARTÚS

Departamento de
INGENIERÍA QUÍMICA

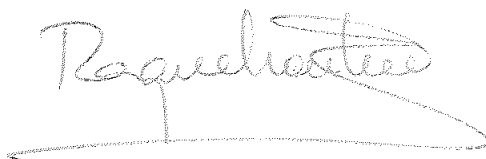
1031728

X/666

CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE GRASAS LUBRICANTES

Memoria presentada por Raquel Montero Artús
para aspirar al Grado de Licenciado en Ciencias Químicas

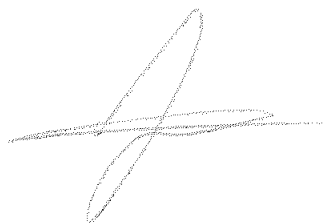
Sevilla, Julio de 1997

A handwritten signature in cursive script, reading "Raquel Montero Artús". The signature is written in dark ink and is positioned above the printed name.

Fdo. Raquel Montero Artús

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química (Universidad de Sevilla), siendo codirigido por los profesores Dr. D. Crispulo Gallego Montes y, Dr. D. Jose María Franco Gómez

Sevilla, Julio de 1997

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Crispulo Gallego Montes", enclosed within a large, hand-drawn oval.A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Jose María Franco Gómez", consisting of a few fluid, connected strokes.

El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación en colaboración con la empresa Brugarolas S.A., a la cual quiero dar las gracias por la ayuda prestada, en especial a D. Leandro Muritada, Jefe de Laboratorio.

Quisiera agradecer a los Profesores Dr. D. Crispulo Gallegos Montes y Dr. D. Jose María Franco Gómez, su dirección, sugerencias y apoyo durante la realización de esta Memoria. Asimismo, me gustaría dar las gracias a todos mis compañeros del Grupo de Reología, en especial a aquellos que me han ayudado, dedicándome su tiempo y paciencia en estos años, y a los restantes componentes del Departamento de Ingeniería Química por su apoyo y amistad.

Por último quiero dar las gracias a los que me acompañan en el día a día por estar a mi lado.

A mi Familia

III. EXPERIMENTAL.....	52
III.1. Sistemas estudiados.....	53
III.2. Estudio microscópico.....	54
III.3. Análisis térmico.....	54
III.4. Medidas reológicas.....	56
III.4.1. Procedimiento experimental.....	56
III.4.2. Equipos.....	56
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
IV.1. Comportamiento viscoelástico lineal de las grasas lubricantes.....	61
IV.1.1. Estudio de las funciones dinámicas.....	61
IV.1.1.1. <i>Influencia de la temperatura</i>	68
IV.1.2. Espectros de relajación.....	75
IV.2. Estudio del flujo viscoso.....	90
IV.3. Interrelación entre comportamiento reológico y microestructura.....	106
V. CONCLUSIONES.....	114
VI. BIBLIOGRAFÍA.....	117
APÉNDICE	

I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de la lubricación es la separación de las superficies en contacto por una capa de material que es más fácilmente deformable que el propio material a friccionar. Por tanto, la caracterización reológica de los materiales empleados como lubricantes es de vital importancia.

Los lubricantes han sido tradicionalmente clasificados desde un punto de vista reológico como fluidos o geles lubricantes. Las grasas lubricantes pertenecen a este segundo grupo, siendo su principal característica que poseen un esfuerzo umbral por debajo del cual el material se comporta como un sólido elástico. Para ciertas aplicaciones, la existencia de este esfuerzo umbral es importante, por ejemplo para prevenir pérdidas de material en las condiciones de operación, aunque su valor debe ser lo suficientemente pequeño para no ofrecer resistencia al movimiento de los cuerpos puestos en contacto.

Las grasas lubricantes se pueden considerar suspensiones coloidales en las que un agente espesante sólido, normalmente una grasa de jabón metálico, se encuentra disperso en una matriz líquida formada por un aceite mineral, constituyéndose un entramado tridimensional tipo gel. La consistencia de gel que resulta es proporcionada por la estructura base que forma el jabón metálico, normalmente formando entrelazamientos y resultando una estructura fibrosa donde el aceite se encuentra atrapado. La forma de este esqueleto base es controlada mediante tratamientos termo-mecánicos durante la preparación de la grasa lubricante. El comportamiento reológico, y las propiedades físicas en general, de estos materiales viene condicionado por las características de esta microestructura.

Desde luego, una caracterización reológica completa de las grasas lubricantes implica la realización de ensayos lineales y no lineales. En los primeros se aplican esfuerzos por debajo de un esfuerzo crítico tal que las funciones reológicas medibles son independientes de la magnitud del esfuerzo aplicado. Ello implica la conservación de su microestructura y permite el estudio de ésta en un estado cuasi-imperturbado. Por encima de este esfuerzo crítico, las funciones reológicas son función del esfuerzo aplicado, debido a que éste produce destrucción de la microestructura de la grasa

lubricante. Estos ensayos donde se aplican altos esfuerzos y se obtienen grandes deformaciones son de mayor aplicación industrial, relacionados con el flujo por tuberías y conductos y con la bombeabilidad del material. Para ilustrar la importancia del problema del bombeo debe tenerse en cuenta que en la distribución de grasas lubricantes a través de tuberías se aplican esfuerzos entre 10.000 y 50.000 dinas/cm² frente a los 100-1.000 dinas/cm² que se aplican en refinerías. Los problemas que se presentan asociados con la bombeabilidad de grasas lubricantes pueden estar relacionados con fenómenos tales como la elasticidad, deslizamiento o fractura de ésta.

En un artículo publicado recientemente en una revista especializada en Reología (Rheology 5 (1995) 210) se resalta que “ha habido hasta la fecha muy poca investigación en el campo de las grasas lubricantes, no existiendo un acercamiento teórico que prediga el comportamiento reológico de las grasas”. Esta situación condujo a una colaboración entre la empresa de grasas lubricantes Brugarolas, S.A. (Barcelona), la empresa fabricante de reómetros Gebrüder Haake GmbH (Alemania) y el grupo de Reología de la Universidad de Sevilla con la finalidad de realizar una caracterización reológica completa de grasas lubricantes para encontrar una solución a los problemas de bombeabilidad que actualmente se dan en la industria y que dificultan la correcta aplicación de este tipo de productos.

Este estudio va encaminado a alcanzar tres objetivos concretos:

- Encontrar la relación entre el comportamiento reológico (viscoso y viscoelástico) de diferentes grasas lubricantes y su bombeabilidad.
- Optimización de la composición y los parámetros de procesado de las grasas lubricantes en función de dicha relación.
- Determinar la relación entre la microestructura de las grasas lubricantes y su comportamiento reológico desde el punto de vista de desarrollo del producto.

Este trabajo se ha centrado en el tercer objetivo, estudiando la relación entre la microestructura y las respuestas viscosa y viscoelástica de seis grasas lubricantes comercializadas actualmente por Brugarolas S. A.

II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1.-GENERALIDADES SOBRE GRASAS LUBRICANTES

II.1.1.-INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de la lubricación es la separación de superficies sólidas en contacto, mediante una capa de un material que es más fácilmente deformable que dichas superficies sólidas, con lo que se consigue minimizar el rozamiento y reducir el desgaste (Bondi, 1960). Así, ningún desplazamiento relativo de dos superficies con tendencia al contacto puede efectuarse sin frotamiento. La pérdida media de energía por frotamiento puede estimarse en un 5% del total de la energía suministrada (Crespo, 1972). La sustancia que se introduce entre las dos superficies, para disminuir el frotamiento y el desgaste, se denomina lubricante.

En cuanto a la fricción, de acuerdo con las leyes de Coulomb, un cuerpo A, colocado sobre un cuerpo B, ejerce sobre este plano una fuerza vertical igual a su peso P. Para hacer deslizar este cuerpo hay que ejercer una fuerza horizontal igual, al menos, a la fuerza F, llamada de rozamiento, generalmente mayor en el momento de iniciación del movimiento que después de comenzado éste. Esta fuerza F, varía según el peso y la naturaleza de las superficies, pero siempre se puede establecer un coeficiente que define las condiciones de deslizamiento en cada caso particular, llamado "coeficiente de fricción" y que se determina por la relación $f = F/P$.

La maquinaria moderna plantea problemas de fricción en los cuales se debe hacer frente a las más severas y duras condiciones de trabajo, como son la tendencia al frotamiento a muy bajas velocidades, presiones elevadas, temperaturas muy altas o muy bajas, etc. Consecuencia de estos problemas es la aparición del desgaste, referido como la pérdida de peso, y por tanto de materia, sufrida por las superficies frotantes de cualquier mecanismo. Las principales formas o causas del desgaste que actúan aislada o conjuntamente son: por adherencia, si existe transferencia de partículas metálicas entre las dos superficies frotantes; por abrasión, es decir, efecto de limado que desarrolla la

superficie dura sobre otra más blanda; por corrosión, cuando el desgaste se produce por elementos nocivos que, en combinación con la superficie metálica, dan lugar a productos de reacción.

II.1.1.1.-CONCEPTO DE GRASA LUBRICANTE

Las grasas lubricantes pueden ser consideradas suspensiones coloidales formadas por tres componentes básicos, un fluido lubricante, un agente espesante disperso y un conjunto de aditivos (Sacchetini y col., 1985), formando casi una mezcla homogénea.

La función lubricante recae básicamente en el aceite base empleado, mientras que el espesante cumple a modo de "esponja" una función portadora del aceite y en algunos casos refuerza, además, las propiedades lubricantes de la grasa. La sustancia que se dispersa en el líquido lubricante es generalmente un sólido. Éste debe estar formado por partículas lo más pequeñas posibles, de manera que la dispersión sea estable. Otra característica importante, en relación con la estabilidad de la dispersión, es la afinidad que debe existir entre el líquido y el sólido. La afinidad del aceite por el espesante se llama solvencia. La afinidad del jabón por el aceite se conoce como solubilidad.

Los aditivos utilizados optimizan algunas funciones específicas de la grasa lubricante siendo sus funciones principales, mejorar la capacidad antioxidante, anticorrosiva y antidesgastante de la grasa, además de otorgar una mayor adherencia y untuosidad a la misma.

II.1.1.2.- FUNCIÓN DE UNA GRASA LUBRICANTE

El empleo de grasas está determinado, en primer término, por la necesidad de lubricar órganos o mecanismos en los cuales un líquido como el aceite, no puede permanecer o ser retenido, bien por la acción centrífuga del movimiento de las piezas,

por la inexistencia de un cárter cerrado, depósito, baño, etc., o bien por la dificultad o imposibilidad de acceso al punto deseado para efectuar frecuentes engrases.

En segundo término, existen determinadas máquinas en contacto con polvo, agua, residuos, etc., que precisan, además de ser lubricadas correctamente, que se mantenga una protección que impida la penetración de aquellas impurezas en las zonas internas del mecanismo (Gesdorf y col., 1986).

Las funciones más destacables de una grasa pueden resumirse en:

- I.-Reducir la fricción, minimizando el contacto metal-metal.
- II.-Disminuir el desgaste de las superficies a lubricar.
- III.-Mejorar el poder sellante, evitando la entrada de elementos contaminantes, agua, álcalis, ácido y partículas sólidas, etc....
- IV.-Dar una protección anticorrosiva.

II.1.2.-COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE GRASAS LUBRICANTES

Como se ha descrito en el apartado II.1.1.1., las grasas lubricantes son sistemas dispersos compuestos de un fluido y un agente espesante, que constituye la fase dispersa. Como fluidos o componentes líquidos pueden emplearse tanto aceites minerales, que es lo corriente y convencional, como sintéticos.

A continuación se muestran los porcentajes aproximados que cada componente representa en la grasa lubricante, así como su función:

COMPONENTE	%	FUNCIÓN BASICA
Aceite (Mineral/Sintético)	70-97	Lubricante
Espesante	30-3	Portadora de aceite/aditivo
Aditivos	1-10	Mejora comportamiento

* Aceite

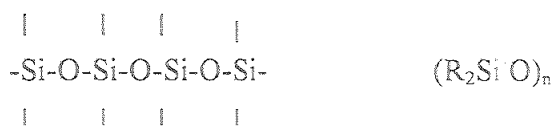
Una grasa típica suele contener sobre un 90% de aceite procedente del petróleo o aceite mineral. Dichos aceites son mezclas complejas de hidrocarburos, del tipo C_nH_m , tipo alcanos y alquenos y algunos ácidos grasos, fundamentalmente. La longitud de dichas cadenas es muy importante a la hora de fabricar el lubricante, ya que a mayor longitud de la cadena, mayor viscosidad presenta la grasa lubricante. Los pesos moleculares medios van desde 150 para un aceite ligero, hasta 1000 para los aceites pesados.

Las cadenas carbonadas pueden ser lineales, ramificadas, cíclicas, saturadas e insaturadas. Atendiendo a estas distinciones, los hidrocarburos saturados de cadena lineal, o parafinas, son los peores disolventes para el agente espesante, seguidos por los de cadena ramificada. Los aceites olefinicos son mejores disolventes que los anteriores, pero peores en cuanto a la estabilidad a la oxidación.

Los hidrocarburos cíclicos suelen ser aromáticos o nafténicos. Ambos son mejores disolventes que los hidrocarburos parafínicos. Los aceites que contienen alta proporción de hidrocarburos cíclicos, llamados aceites nafténicos, suelen contener tanto hidrocarburos nafténicos como aromáticos. Los llamados aceites parafínicos nunca son exclusivamente parafínicos, ya que contienen cantidades apreciables de hidrocarburos nafténicos.

En la mayoría de los casos, las grasas lubricantes están formadas por aceites derivados del petróleo. Sin embargo, las exigencias de algunas máquinas y determinados mecanismos han sobrepasado las posibilidades que como lubricantes ofrecen los aceites derivados del petróleo y esto ha promovido el estudio y formulación de aceites sintéticos, cuya importancia y aplicación sigue en constante aumento. Se han fabricado grasas lubricantes a partir de estos aceites utilizando una serie de espesantes muy comunes. Sin embargo, algunos de estos aceites sintéticos utilizan unos espesantes específicos para la fabricación de determinadas grasas lubricantes. Entre estos últimos se encuentran los hidrocarburos fluorados y éteres, altamente resistentes a la oxidación, y los polifenil éteres, resistentes a la radiación.

Entre los aceites sintéticos comunes caben destacar los poliglicoles, solubles tanto en agua como en aceite; ésteres orgánicos; hidrocarburos sintéticos y siliconas, las cuales no están formadas por cadenas de átomos de carbono, sino por combinación de moléculas de silicio-oxígeno-silicio. En esta composición una parte de los átomos de silicio se combina con los átomos de oxígeno, mientras que las restantes valencias del silicio están saturadas por radicales, que en la mayoría de los casos son del tipo metilo y en raras ocasiones del tipo etilo, propilo y fenilo. Consecuentemente, el esquema lineal de un polímero de silicona podría ser el siguiente:



Los aceites sintéticos presentan una temperatura de trabajo mayor que los aceites minerales. Todos ellos tienen constantes de evaporación bajas y alta estabilidad a la oxidación a altas temperaturas, mientras que mantienen una baja viscosidad a baja temperatura. Cada una de estas familias presenta sus propias características.

*Espesante

La mayoría de las grasas están formadas por aceites minerales espesados con jabones metálicos. El espesante contenido en las grasas lubricantes suele variar entre un 5 y un 25%. Estos jabones son el resultado de la neutralización de ácidos orgánicos. Un ácido importante en la formulación de las grasas es el ácido esteárico, $C_{17}H_{35}COOH$. Este es un ácido débil, no corrosivo para la piel ni para la mayoría de los metales y se suele obtener de la grasa animal. Una modificación del ácido esteárico, que es importante en la industria de las grasas, es el ácido 12-hidroxiesteárico. Esta sustancia es soluble en aceite y no en agua.

Para formar el jabón por neutralización a partir del ácido graso es necesario además una base, la cual es combinación de un elemento metálico o radical con uno o más grupos hidroxilos (OH). Las bases de interés en la fabricación de grasas suelen ser hidróxidos de calcio, sodio, aluminio y litio, y en menor grado las de potasio, magnesio, bario y plomo.

En la naturaleza, los ácidos grasos son comunes, pero no abundantes. En su lugar, se encuentra una gran variedad de grasas tanto en estado sólido como líquido. Éstas son glicéridos y resultan de la combinación de ácidos grasos y glicerina. El tratamiento de estas grasas en presencia de agua hace que se separen en ácidos grasos y glicerina, con lo que los primeros se encuentran en condiciones de ser neutralizados con las bases para formar el jabón. Si el tratamiento es en presencia de álcali, se formará directamente el jabón y la glicerina, eliminando el paso de formación del ácido graso. En general, en la preparación de grasas lubricantes, unas veces se utilizan grasas, otras ácidos grasos e incluso mezclas de ambas a la vez.

Para la formación satisfactoria de la estructura de la grasa lubricante, debe tenerse en cuenta que las partículas de jabón han de ser extremadamente pequeñas, y además que debe existir cierto grado de interacción mutua entre el espesante y el fluido. Así si la solubilidad del jabón en el fluido es excesiva, no se formará la grasa. Si por el contrario, el jabón usado no es lo bastante soluble en el aceite, de nuevo no se obtendrá la grasa lubricante. Las fuerzas de atracción entre un líquido y un sólido tan sólo son efectivas en la superficie del sólido. Para que esas fuerzas sean importantes, debe existir una gran superficie de sólido expuesta al líquido. La forma del jabón cristalizado en el aceite suele ser de fibras largas, irregulares, enrolladas o entrelazadas, lo cual crea una enorme área superficial. Los estudios de microscopía y de difracción de rayos X muestran que los espesantes, es decir, la fase dispersa, en casi todas las grasas a base de jabón metálico son cristalitas de forma muy variada: fibrosa, aguja, bastoncillo... Las estructuras fibrosas presentan un alto poder de gelación (Magnin, A.; Piau, J.M., 1989). Por ejemplo se han encontrado grasas donde la concentración del jabón es del 7% y éste presenta una estructura fibrosa frente a grasas con una concentración del 22,8% del mismo jabón y estructura no fibrosa, resultando las dos grasas con el mismo valor de consistencia. Mientras menor sea el tamaño de la partícula, las fuerzas de interacción sólido-fluido son más importantes, creando así la estructura de la grasa lubricante.

Hasta ahora sólo se ha hablado de espesantes de naturaleza orgánica. Existe también otro tipo de espesante que no está constituido por cadenas carbonadas, entre los cuales cabe señalar la sílice como espesante inorgánico. En su forma habitual es de tipo arenoso (dura, abrasiva e incapaz de formar dispersión en aceite mineral), pero, por medio de determinados procesos químicos costosos y complejos, puede transformarse en un material similar a un aerogel, en forma de polvo ligero y no cristalino (Hamnelid, 1991). De esta forma, el área superficial es extremadamente grande, las fuerzas son intensas, y se desarrolla una estructura muy efectiva debida enteramente a fuerzas de contacto, ya que, la sílice no es soluble en aceite.

Otro tipo importante de grasas lubricantes que no están formadas por jabones son las constituidas por derivados de urea. La urea, $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$, es soluble en agua e insoluble en aceite. A través de reacción, los anillos y/o cadenas de hidrocarburos, pueden formar parte de la molécula de urea, aumentando su solubilidad en aceite, pero sin llegar aún a ser un buen espesante. Una molécula de este tipo se puede formular como sigue:



donde R representa el sustituyente.

Si se hacen reaccionar dos o más moléculas de este tipo, el producto resultante puede ser un buen espesante para el aceite. Las diureas y tetraureas, ambas identificadas como poliureas se usan de forma comercial. Hay que hacer notar que no se trata de polímeros, ya que en éstos se repite la molécula base completa, y en las poliureas tan sólo la parte de la molécula correspondiente a la urea es la que aparece sucesivamente.

Para mejorar la resistencia al calor de las grasas se han realizado investigaciones que conducen al desarrollo de jabones complejos. Cada jabón requiere un agente complejante diferente, pero todos tienen una característica común: el agente complejante es una sal. Así, se denominan grasas lubricantes sencillas aquellas cuyo jabón está formado por un metal y un único ácido graso, mientras que se denominan grasas complejas aquellas que resultan de la dispersión de un jabón constituido por un metal polivalente y diferentes ácidos grasos, normalmente uno de cadena larga, por ejemplo el ácido esteárico, y otro de cadena corta, por ejemplo el ácido acético.

Estudios de microscopía electrónica han establecido que los esqueletos estructurales de las grasas están compuestos por partículas de forma simétrica y no simétrica. Esto demuestra que el factor más importante en la formación del esqueleto

estructural en este tipo de sistema no es la forma de las partículas de la fase dispersa, sino su tamaño y facilidad de agregación (Vinogradov y Sinitsyn, 1961).

Por último hay que destacar que la estructura de la fase dispersa puede ser modificada por el uso de aditivos. Dichos productos químicos, se incorporan generalmente en pequeñas cantidades para mejorar el comportamiento de una grasa lubricante. En ciertos casos, los aditivos pueden ampliar el campo de utilización de un lubricante, dotándole de alguna propiedad que no posea o que tenía muy amortiguada. Debe aclararse que, el papel de los aditivos es reforzar en algún sentido las características de los aceites base, pero que en ningún caso pueden considerarse como sustitutos de un buen refino o nivel de calidad. Por el contrario, la respuesta de los aceites a los aditivos suele ser menor cuanto menos refinados están. Actualmente la fabricación de aditivos exige unas técnicas muy especializadas, no sólo para las operaciones de fabricación y síntesis, sino también para la evaluación de los productos obtenidos (Drury, 1987). La operación de la dosificación y mezcla de los aditivos con la grasa es muy delicada y debe realizarse con mucho cuidado.

II.1.3-PROPIEDADES MECÁNICAS Y FISICOQUÍMICAS

A continuación se describen brevemente las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de las grasas lubricantes, consideradas tradicionalmente de gran interés industrial, obtenidas a partir de ensayos tecnológicos (NLGI, 1994).

II.1.3.1. CONSISTENCIA DE LA GRASA

Da una idea de la firmeza de la grasa y depende básicamente de la relación entre el espesante y el aceite base. La consistencia de una grasa debe ser apropiada para su aplicación en cada caso. Así, una grasa demasiado dura puede no acceder de manera adecuada a zonas que necesiten ser lubricadas, mientras que una grasa demasiado blanda puede no permanecer en la zona donde se necesite. La consistencia también influye en la bombeabilidad, de forma que las grasas más blandas se bombean generalmente con mayor facilidad. Cuando se ha de engrasar un equipo con un sistema centralizado, la consistencia de la grasa elegida debe ser un balance entre la requerida para la lubricación y la adecuada para el bombeo.

La consistencia de las grasas depende de la geometría y de la interacción de los elementos gelificadores, y hasta cierto punto, de la viscosidad del aceite. Así, diversos autores coinciden en que la consistencia de la grasa es mayor a medida que aumenta la relación longitud de fibra/diámetro (Forster y Kolfenbach, 1959).

**Penetración*

La consistencia se mide generalmente según la ASTM mediante un ensayo de penetración de un cono de dimensiones y peso normalizados (D217). La penetración es la profundidad, en décimas de milímetros, a la cual el cono se introduce por su propio peso en el seno de la grasa bajo ciertas condiciones. Así, altos números de penetración indican grasas más blandas, ya que el cono es introducido a una mayor profundidad en la muestra. El valor de la penetración puede relacionarse cuantitativamente con la

consistencia de una grasa. Una consistencia de 981 dinas/cm² significa que una capa de grasa (densidad 1) de 1 cm de altura resistirá la fuerza de la gravedad y no se deformará bajo su propio peso.

**Estabilidad en la consistencia*

Las grasas suelen variar su consistencia durante el servicio, principalmente debido a los cambios en el tamaño y a la dispersión de las partículas espesantes como resultado de la cizalla. La resistencia a tal cambio es a lo que se refiere la estabilidad en la consistencia. Dependiendo de cada grasa en cuestión y de su aplicación, las grasas se pueden endurecer, ablandar o seguir una compleja secuencia de endurecimientos y ablandamientos. Lo que es realmente importante es que la grasa presente una estabilidad a la consistencia adecuada al cizallamiento impuesto durante su servicio. Esta estabilidad se mide por diferentes ensayos de penetración (D217) o ensayos con rodillos (D1831), ambos realizados a bajas velocidades de cizalla. En éste último, la muestra se introduce en una cámara que gira a 165 rpm, durante 2 horas, a temperatura ambiente junto a los rodillos. Las medidas de penetración se realizan antes y después de que la cámara empiece a girar.

**Números de consistencia NLGI*

Existe una clasificación de grasas según su consistencia (NLGI-National Lubrication Grease Institute) que se muestra en la Tabla II.1.1. Cada número de consistencia NLGI está asociado a un intervalo de 30 puntos según la clasificación DIN-ISO 2137, existiendo un margen de 15 puntos al pasar de un número NLGI a otro, ya que la experiencia muestra que la precisión para repetir los valores de penetración es alrededor de 5 puntos. Los números de consistencia NLGI se hacen mayores con la firmeza de la grasa y, consecuentemente, los valores de penetración, según la clasificación DIN-ISO 2137, descienden.

El número de consistencia más comúnmente empleado es el NLGI No.2. Grados más bajos, especialmente el 0 y el 1, se utilizan con frecuencia para mejorar la bombeabilidad o para servicios a bajas temperaturas. Las grasas de números de consistencia mayores se usan para ciertos cojinetes de alta velocidad.

Tabla II.1.1. Clasificación de las grasas según el número de consistencia NLGI.

Número NLGI	Clasificación según DIN-ISO 2137 (unidad 0,1 mm)	
000	445-475	Semilíquida
00	400-430	
0	355-385	
1	310-340	
2	265-295	Blanda
3	220-250	
4	175-205	
5	130-160	
6	85-115	Dura

II.1.3.2. RESISTENCIA A LA TEMPERATURA

El calor afecta a las grasas de formas muy variada. Al ser calentadas, éstas tienden generalmente a ablandarse y, por tanto, a fluir con más facilidad. A altas temperaturas la oxidación es más rápida, la separación del aceite aumenta y se evapora significativamente. Todos estos fenómenos se suelen controlar a través de una serie de ensayos.

**Punto de gota.*

Las grasas no tienen un determinado punto de fusión. En su lugar, al ser calentadas, tienden a reblandecerse hasta un punto a partir del cual no actúan como

agente lubricante. Dicho reblandecimiento puede llevarse a cabo de forma gradual o inmediata. Un ensayo característico que trata de medir el punto final de este proceso es el conocido como punto de gota (ASTM D566). Este representa la temperatura a la cual la grasa experimenta un cambio significativo de estado físico, pasando de un estado semisólido a líquido, aumentando notablemente su fluidez. Podría, en consecuencia, asimilarse este concepto al de punto de fusión de la grasa y dependerá básicamente de la naturaleza del espesante empleado, tal y como aparece en la tabla II.1.2.

Una muestra de la grasa lubricante se deposita en un pozillo de dimensiones estandarizadas, en cuyo fondo existe un agujero también normalizado. Este se introduce en un recipiente que es calentado progresivamente y detecta el momento en el que cae una gota del lubricante a través del agujero del pozillo. Entonces se lee la temperatura a la que tiene lugar dicho fenómeno.

Tabla II.1.2. Puntos de gota según el tipo de espesante utilizado en la fabricación de las grasas

Algunos tipos de jabón	Punto de gota
Calcio	90 a 135°C
Sodio	160°C
Litio	180°C
Complejo de calcio	>270°C
Complejo de litio	>250°C
Complejo de aluminio	>250°C
Complejo de bario	>240°C
Complejo de sodio	>240°C
Inorgánico	No funde
Poliurea	>220°C

**Separación del aceite*

Se ha señalado anteriormente que el espesante no debe ser totalmente soluble en el aceite que espesa, pero sí debe existir algún tipo de atracción, que será mayor a más cantidad de espesante. Mientras más aceite se utilice en la preparación o disminuya el contenido del jabón, las fuerzas de interacción entre ambos también disminuirán. De esta forma, parte del aceite de la grasa queda débilmente retenido y por tanto tiende a una fácil separación, incluso cuando la grasa es almacenada a temperatura ambiente (Criddle, 1958). Si la grasa se calienta, la separación de aceite es aún mayor.

El ensayo ASTM D1742, determina esta cantidad de aceite en una grasa almacenada a temperatura ambiente, pero aún no existe ningún ensayo ASTM estandarizado que mida lo que ocurre al aumentar la temperatura.

Resulta de singular importancia tener acotada la velocidad de separación del aceite de una grasa lubricante ya que será vital para mantener un equilibrio entre la cantidad de aceite que se separa y el necesario para la correcta lubricación del rodamiento.

**Evaporación*

La evaporación de la grasa o del aceite del mismo no presenta un serio problema en la mayoría de las aplicaciones. A temperaturas normales de operación la mayoría de los aceites comerciales se evaporan tan lentamente que no afectan de forma significativa al proceso.

Las grasas diseñadas para trabajar a bajas temperaturas, o para trabajar tanto a bajas como a altas temperaturas, están fabricadas con aceites de baja viscosidad, generalmente aceites sintéticos. En estos casos la evaporación sí se convierte en una limitación y debe ser calculada.

Existen dos ensayos ASTM estandarizados para medir la evaporación, en el más antiguo de ellos (figura 2.1.1), el D972, la grasa se mantiene en una cámara que es calentada a temperatura controlada entre 99 y 149°C, haciéndose pasar por ella una corriente de aire precalentada (2 l/min) durante 22 horas. La medida de la evaporación viene dada por la pérdida de peso. El otro ensayo, D2595, es una modificación del anterior y opera en un intervalo de temperatura comprendido entre 93 y 316°C.

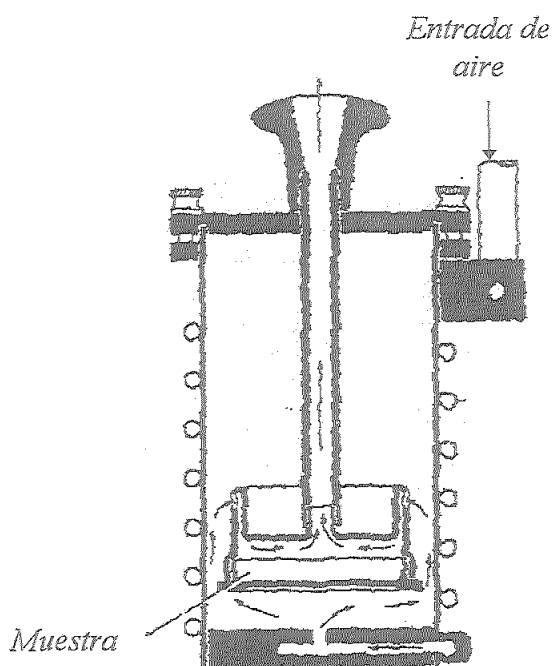


Figura 2.1.1. Equipo de medida de evaporación de las grasas para el ensayo D972

II.1.3.3. ESTABILIDAD FRENTE A LA OXIDACIÓN

Otra de las propiedades de interés es conocer la resistencia al envejecimiento de la grasa en cuestión. Una grasa con mayor estabilidad a la oxidación tendrá una menor velocidad de envejecimiento.

La estabilidad de una grasa lubricante a la oxidación suele ser menor que la de sus componentes, debido al efecto catalizador de la interfase entre el aceite y el jabón (Bondi, 1951; Fraser, 1942).

Es necesario conocer si la oxidación conduce a un deterioro de la grasa almacenada o éste se produce durante su uso. Para el primero se usa el ensayo ASTM D942 donde sucesivas muestras de grasas están conectadas a una bomba y expuestas al oxígeno a presión y temperatura determinadas. Mientras la oxidación de las grasas lubricantes tiene lugar, y el oxígeno es absorbido, la presión de la bomba va disminuyendo. Este ensayo es muy utilizado pero ha sido severamente criticado ya que no parece ser válido para cualquier producto.

II.1.3.4. ESTABILIDAD AL TRABAJO MECÁNICO

Resulta muy importante conocer cómo se comportará la grasa en cuestión ante el trabajo mecánico, es decir, esfuerzos continuos de cizallamiento, ya que dentro del rodamiento o mecanismo a lubricar se verá sometido a continuos esfuerzos que no deberán alterar en forma significativa las propiedades reológicas de la grasa; el ensayo tecnológico estandarizado medirá la consistencia de la grasa, tras un severo ensayo, donde se somete a la grasa a elevados esfuerzos de cizallamiento; la consistencia final no deberá variar más de un 20% siendo una característica determinada por el tipo de espesante utilizado. Se han realizado estudios sobre la estabilidad de grasas inorgánicas y se ha encontrado que cuando éstas son sometidas a tratamiento mecánico, las partículas de la fase dispersa no se rompen sino que tienden a aglomerarse.

II.1.3.5. CORROSIÓN

La corrosión incluye el deterioro de las superficies metálicas debido al ataque químico. Esto puede ser debido a algún ingrediente del lubricante o a factores externos. El tipo de corrosión de mayor importancia que se suele dar es la oxidación de las superficies metálicas, que aparece cuando éstas entran en contacto con aire o con agua. Este fenómeno se puede controlar con la incorporación al lubricante de un inhibidor adecuado a la oxidación. Para controlar las características inhibidoras a la oxidación de

las grasas lubricantes se hace uso de un ensayo ASTM D1743, que no es del todo satisfactorio y que se encuentra bajo estudio.

II.1.3.6. RESISTENCIA AL AGUA Y AGENTES QUÍMICOS EN GENERAL

El agua puede afectar a la grasa lubricante de manera muy distinta. Por un lado, puede influir en su consistencia, ablandándose o endureciéndose; puede cambiar su textura, por ejemplo disminuyendo su untuosidad; pero sobre todo puede formar emulsiones. La presencia de humedad es perjudicial sobre todo para las grasas que contienen gelificantes hidrofílicos. Las grasas a base de jabones de sodio y potasio se consideran generalmente como las menos resistentes al agua. Los jabones de litio y de metales multivalentes son mucho menos solubles en agua y dan grasas que a menudo resisten satisfactoriamente la formación de una emulsión por acción del agua.

La formación de la emulsión puede ser considerada desde dos puntos de vista opuestos: desde uno de ellos se facilita la formación de esta emulsión empleando agentes emulsionantes para la producción de aceites solubles, que juegan un papel importante en el trabajo de los metales, engrase de cilindros de máquinas de vapor, etc. Desde el otro punto de vista, donde las emulsiones son indeseables y es difícil, por otra parte, evitar contactos entre aceite y agua, se trata de destruir o impedir la formación de esta emulsión por medios mecánicos o fisicoquímicos.

El efecto sellante de la grasa es una de las funciones más ponderadas y valoradas, ya que evitará la entrada de fluidos y agentes químicos contaminantes, como agua, álcalis, ácidos, partículas sólidas, etc.. Dichos contaminantes pueden afectar significativamente a la vida del rodamiento, pudiéndose generar daños en el mismo, ya sea por problemas de corrosión o en algunos casos por la entrada de partículas sólidas que pueden provocar daños sobre la superficie. El efecto barrera de la grasa lubricante dependerá básicamente de su resistencia fisicoquímica al lavado, o arrastre físico, en función de su adherencia sobre el mecanismo en cuestión y de su resistencia química, ya

que tanto el aceite base como el espesante deberán ser capaces de resistir el medio agresivo circundante.

II.1.3.7. PROPIEDADES ANTIDESGASTE Y DE EXTREMA PRESIÓN

Una de las funciones primarias a cumplir por la grasa lubricante es la de mantener una película de lubricante interpuesta entre dos superficies en movimiento, evitando el contacto metal-metal. Un aumento de presión o temperatura, o una disminución de velocidad puede afectar la continuidad de dicha película, existiendo en esos casos un contacto metal-metal. En la medida que nos aproximamos más a esta última situación, mayores serán los valores de los coeficientes de fricción, aumentando la probabilidad de daños sobre la superficie metálica y generándose fenómenos de desgaste y fatiga. En estos casos, se utilizan básicamente dos tipos de aditivos, unos denominados antidesgaste (AW), son muy untuosos, en general de naturaleza polar y que facilitan el deslizamiento entre superficies, otros los de extrema presión que reaccionan con la capa superficial del metal formando compuestos que bajan el coeficiente de fricción. Dichos aditivos a base fundamentalmente de S, P, Cl y Pb, actúan en general de forma sinérgica, y necesitan de un incremento local de temperatura para reaccionar y esto ocurre por el aumento puntual de fricción generado ante fuertes cargas de trabajo. Por otro lado, si la cantidad de lubricante no es adecuada, la película del mismo se hace tan delgada que tan sólo una parte de las superficies permanece separada. Se usan tres tipos de ensayos para medir el desgaste tanto con presiones ligeras como en casos de desgaste más severo. Un ensayo muy conocido es el llamado de cuatro bolas (ASTM D2266), donde una de ellas, la bola rotativa, se coloca en un plano superior presionando las otras tres bolas estacionarias recubiertas con grasa lubricante. Una vez terminado el ensayo, se extraen las tres bolas y se controla el desgaste sufrido. El equipo puede operar a distintas velocidades, temperaturas, presiones y tiempos. Las normas ASTM presentan distintos resultados para cada conjunto de condiciones impuestas.

II.1.4.-FABRICACIÓN DE GRASAS LUBRICANTES

En la época moderna, la fabricación de grasas lubricantes con jabones de cal empezó a realizarse hacia el año 1854. La dificultad para repetir idénticamente reacciones químicas coloidales, unida a la falta de una comprensión de la naturaleza de las grasas lubricantes, condujo a la creencia de que la producción de las grasas lubricantes era un arte.

La incorporación del agente gelificador en el aceite es lo esencial de la fabricación de las grasas, y debe hacerse en condiciones que conduzcan a la formación de fibras de jabón estables. Aunque se ha reconocido ya que el desarrollo de las fibras de jabón es muy semejante al crecimiento de otros cristales (Bondi, 1951), no es posible aún predecir, basándose en las propiedades del jabón y del aceite, cuáles serán las condiciones óptimas para el desarrollo de la fibra en cualquier sistema dado.

Generalmente, el jabón se prepara "in situ" por saponificación de la grasa, o el ácido graso, mientras está disuelta en la totalidad o en una parte del líquido lubricante que será el principal componente de la grasa final. Los hidróxidos metálicos para la saponificación se añaden en forma de papilla de aceite o de solución acuosa. La mezcla de jabón y aceite es deshidratada, mientras se agita, y se añade el resto del aceite ya sea caliente o frío, según el tratamiento calorífico necesario para el desarrollo óptimo de la fibra.

Las grasas menos complicadas desde el punto de vista de su fabricación son las espesadas con jabón de aluminio. Las grasas a base de estearato de aluminio se preparan generalmente por disolución del jabón previamente preparado en el aceite a unos 150° C, enfriamiento subsiguiente hasta una temperatura entre 50 y 80° C de reposo y transformación de fase, seguida por nuevo enfriamiento y homogeneización (Houlton, 1944). Si el enfriamiento es rápido aparece un producto firme y si el enfriamiento es lento, se obtiene un producto suave.

No sólo para el caso indicado, sino en general para todas las grasas lubricantes, cabe señalar que la temperatura del proceso, la velocidad de enfriamiento y la intensidad de mezclado afectan de forma muy significativa al tamaño y forma de las fibras. Algunas fibras son relativamente débiles y se pueden romper con facilidad, con lo que las grasas fabricadas a partir de tales espesantes presentarán poca estabilidad. Si las fibras son grandes, el proceso de homogeneización disminuye progresivamente su tamaño, formando un número considerable de fibras más pequeñas. Consecuentemente, el área superficial aumenta y las fuerzas atractivas entre el jabón y el aceite se hacen más intensas.

En cuanto al equipo usado, la mayoría de las grasas se procesan en reactores esencialmente cilíndricos y abiertos. Debido a que el espesante debe dispersarse en el líquido lubricante ha de usarse algún tipo de mezclador. Los tanques suelen tener una capacidad entre 5,5 y 7,5 m³. En la fabricación de la mayoría de las grasas, primero ha de calentarse el contenido de los tanques y después enfriar generalmente con un aceite que formará parte de la grasa. Por tanto se utilizan tanques con camisa. El mezclado en los tanques es esencialmente horizontal. Para mejorar y aumentar la velocidad de mezclado, la mezcla se recircula por medio de una bomba desde la parte inferior a la superior del tanque. La misma bomba se puede usar para vaciar el reactor o transferir su contenido a tanques de almacenamiento.

Como se ha mencionado, al igual que en todas las dispersiones, los agentes espesantes deben estar dispersos de manera uniforme y serán más efectivos mientras menor sea el tamaño de las partículas. En la fabricación de las grasas, se hace uso de los homogeneizadores para desarrollar pequeñas partículas de espesante y mejorar su uniformidad en la dispersión.

También se usan desaireadores en algunos productos para mejorar la claridad y el brillo de las grasas lubricantes, confiriéndole a la grasa una mejor presentación, aunque

no se mejora su calidad. Por último, las grasas se filtran para desechar sustancias indeseables que contaminen el producto final.

Se ha indicado que los reactores son tanques abiertos. Sin embargo, para la reacción de saponificación, donde la grasa se convierte en jabón, existen algunas ventajas al usar reactores cerrados. Así la reacción se puede controlar mejor. Además, para que dicha reacción tenga lugar, es necesaria la presencia de agua, que no se evaporará con tanta facilidad como si estuviese en un recipiente abierto. Una vez transcurrido el tiempo necesario y alcanzadas la temperatura y presión adecuadas, el contenido del tanque cerrado se transfiere a uno abierto para la adición de aceite, enfriamiento, etc.

El protocolo de preparación de las grasas es decisivo en la estructura final de éstas, fundamentalmente el relacionado con el tratamiento térmico que se les aplica. Este hecho está relacionado con el proceso de cristalización que engloba dos etapas fundamentales: nucleación y crecimiento, en los cuales el jabón sigue una serie de transiciones de fases (Magnin y Piau, 1989).

II.2.-MICROSCOPIA DE GRASAS LUBRICANTES

La estructura de dispersiones sólido-líquido se puede estudiar utilizando distintos métodos físicos, entre los que destaca la microscopía.

Se han realizado muchos ensayos para poder estudiar las grasas lubricantes con distintos métodos microscópicos. Hace ya más de 65 años se confirmó, por primera vez, que las grasas lubricantes están formadas por una red de entrelazamientos de fibras de jabón. Esas partículas fueron observadas a través del microscopio óptico por Farrington y Davis (Farrington y Davis, 1936). Poco después se demostró que, aunque el microscopio óptico puede ser suficiente para observar algunas de las distintas aglomeraciones del material, se requiere el alto poder de resolución del microscopio electrónico para un estudio de la microestructura de las grasas mucho más completo (Vinogradov y Sinitsyn, 1961).

Se han usado varios métodos para la preparación de las grasas previos a su estudio microscópico (Shuff, y Clarke, 1991). Puesto que el aceite enmascara la estructura tridimensional formada por los cristalitas del jabón, éste debe ser eliminado. Otro motivo para retirar el aceite mineral es porque éste es un contaminante para el sistema de vacío del microscopio, ya que las bombas no son capaces de actuar con efectividad cuando se produce la descomposición del vapor del aceite.

En la mayoría de los métodos tradicionales empleados, el aceite es eliminado de tal forma que puede causar daños en la estructura continua de la red tridimensional del jabón existente en la grasa original. Debe destacarse entre los distintos el método de Anderson (Anderson y col., 1967), que además de ser un método sencillo en su aplicación, es un proceso en el cual la eliminación del aceite se realiza de forma suave, presentando resultados muy satisfactorios. Una breve descripción del citado método, el cual ha sido empleado para preparar las grasas estudiadas, se presenta a continuación.

Una pequeña cantidad de muestra es extendida sobre el soporte metálico. Sobre ésta a su vez, se deposita papel de filtro de forma circular. El conjunto se introduce en un recipiente de manera que el papel de filtro quede en contacto con el disolvente, en este caso hexano, que por capilaridad va subiendo por la tira de papel de filtro hasta alcanzar la superficie en contacto con la grasa lubricante. En ese momento se inicia el proceso de extracción del aceite contenido en la grasa de forma muy suave.

II.3.- REOLOGÍA DE GRASAS LUBRICANTES

Una caracterización reológica de estos materiales empleados como lubricantes es de vital importancia para conocer su comportamiento tribológico. Los lubricantes han sido tradicionalmente divididos en dos grandes grupos, los aceites lubricantes o lubricantes líquidos y las grasas lubricantes, con características viscoelásticas. Los problemas de flujo que presentan las grasas lubricantes, por ejemplo durante su bombeo o procesado, son los más interesantes desde un punto de vista puramente ingenieril y los que más se han estudiado desde un punto de vista reológico (Dobson y Tompsett, 1973; Sacchetti y col., 1985; Gow, 1988; Bair, 1994). Sin embargo, una caracterización viscoelástica lineal, que suministra información de la estructura del material en un estado prácticamente imperturbado, es también necesaria desde el punto de vista de la modelización del comportamiento viscoelástico no lineal, particularmente simple cuando pueden separarse en factores distintos la influencia de la deformación y del tiempo de cizalla, por ejemplo en el modelo de Wagner (Gallegos y col, 1992; Mackley y col, 1994), así como para estimar las pérdidas energéticas durante el cizallamiento de la grasa lubricante (Kuhn, 1994).

Para que una grasa pueda ser utilizada como lubricante, ésta debe fluir. Los líquidos, como los aceites lubricantes, se comportan como fluidos newtonianos. En cambio, las grasas lubricantes son fluidos no newtonianos, aunque también presentan marcadas características viscoelásticas. Puesto que la caracterización reológica de grasas lubricantes es el objetivo central de este trabajo, a continuación se introducen una serie de conceptos básicos que serán usados en el estudio reológico de las diversas grasas lubricantes comerciales usadas en esta investigación.

II.3.1.- CONCEPTOS BÁSICOS DE REOLOGÍA

II.3.1.1.-INTRODUCCIÓN

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y flujo de los materiales. El término fue introducido por Bingham en 1929 con el fin de designar de una forma más amplia la mecánica de cuerpos deformables, restringida hasta entonces a la elasticidad clásica y la mecánica de fluidos.

Las propiedades reológicas de un material se definen a partir de la relación existente entre una fuerza o sistema de fuerzas externas que se aplican sobre el material y su respuesta, ya sea como deformación o flujo (Darby, 1976). Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente por el esfuerzo, mientras que la respuesta dinámica del material se cuantifica mediante la deformación o velocidad de deformación.

II.3.1.2.-TENSOR ESFUERZO

Físicamente el esfuerzo representa una fuerza referida por unidad de superficie teniendo por ello unidades de presión.

En un fluido y, en general, en todo medio continuo es preciso distinguir dos tipos de fuerzas: fuerzas externas o de largo alcance que, como la gravedad, son debidas a la interacción del cuerpo con el medio exterior, y fuerzas internas de corto alcance de origen molecular. Estas últimas en estado de reposo obedecen a la bien conocida distribución hidrostática, y la presión que ejerce un determinado medio sobre un material es función de su posición relativa pero independiente de la orientación de la superficie en que éste se sitúe.

Cuando un fluido está en movimiento las tensiones sobre cada elemento de superficie no sólo depende del punto sino también de la orientación del elemento en cuestión.

Referidas a un espacio euclídeo tridimensional, las magnitudes de las que deriva el esfuerzo (fuerza y superficie) son vectores con tres componentes, pudiéndose establecer nueve combinaciones entre las componentes del vector área. Es por ésto que el esfuerzo es una magnitud tensorial de 2º orden con nueve componentes, representado por σ_{ij} , y denominado tensor de tensiones:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (1)$$

En general, los esfuerzos que pueden actuar sobre un elemento material cualquiera pueden ser de dos tipos: los que actúan según la componente perpendicular a la superficie considerada se denominan esfuerzos normales y los que actúan según las componentes tangenciales a dichas superficies y que se denominan esfuerzos de cizalla o cortantes.

En una corriente cualquiera el esfuerzo tendrá nueve componentes no nulas. El primer subíndice se refiere a la orientación de la cara sobre la que actúa la fuerza en el elemento material y el segundo indica la dirección de la fuerza (figura 2.3.1).

El esfuerzo total σ_{ij} puede descomponerse en la suma de un tensor isótropo y otro anisótropo (Dealy, 1982):

$$\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (2)$$

donde δ_{ij} es el tensor unitario denominado delta de kronecker:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 0 & \text{si } i \neq j \\ \delta_{ij} &= 1 & \text{si } i = j \end{aligned} \quad (3)$$

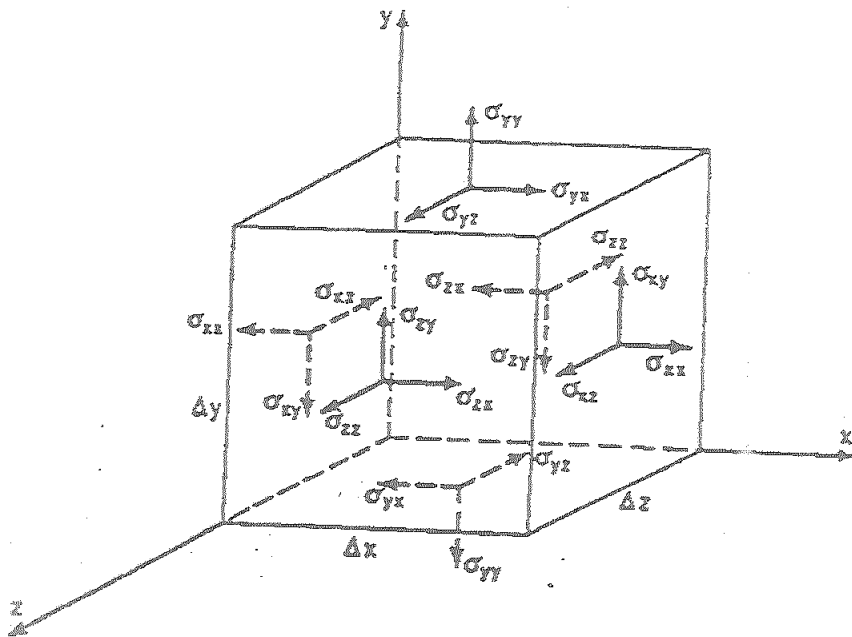


Figura 2.3.1. Componentes del tensor esfuerzo

El esfuerzo isotrópico, σ , es perpendicular a todas las superficies del material sobre el que actúa, teniendo la misma magnitud en todas las direcciones. Su resultado puede ser un cambio de volumen pero nunca de forma.

El esfuerzo anisótropo puede tener componentes que actúen normal o tangencialmente a varias superficies del material, correspondientes a esfuerzos normales o de cizalla respectivamente. Su resultado es un cambio en la forma sin variación de volumen.

Cuando el material está en reposo este esfuerzo es nulo, ya que en dicho estado el único esfuerzo que puede actuar es la presión, que es isotrópica.

II.3.1.3.-TENSOR VELOCIDAD Y TENSOR VELOCIDAD DE DEFORMACION.

La deformación " γ " y la velocidad de deformación " $\dot{\gamma}$ ", son la expresión matemática de una respuesta de un material al esfuerzo aplicado sobre él.

Se puede considerar que una deformación tiene lugar siempre que ocurra un cambio en la separación entre dos puntos de un elemento material. La magnitud de esa deformación viene dada por el desplazamiento relativo de los puntos. Es pues una magnitud adimensional, ya que se expresa como el cociente entre el incremento de separación y la separación inicial entre los dos puntos. Puesto que tanto el numerador como el denominador de ese cociente son vectores con tres componentes en un espacio tridimensional, la deformación debe ser un tensor de 2º orden, con nueve componentes, al igual que el esfuerzo. Se habla entonces de tensor deformación y tensor velocidad de deformación.

Al ser la deformación un tensor simétrico se puede seguir el mismo razonamiento que con el tensor esfuerzo. Se define así una componente isótropa y otra anisótropa:

$$e_{ij} = e \delta_{ij} + \gamma_{ij} \quad (4)$$

El tensor velocidad de deformación se obtiene mediante derivación respecto al tiempo del tensor deformación:

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{d(e_{ij})}{dt} \quad (5)$$

II.3.1.4.-CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE UN MATERIAL.

Para caracterizar reológicamente un material hay que encontrar la relación en forma de ley matemática, entre el esfuerzo aplicado y la deformación o velocidad de deformación resultante o viceversa (Darby, 1976). Dicha expresión puede ser de dos

tipos: si la citada ecuación relaciona componentes específicas del tensor esfuerzo y del tensor deformación o velocidad de deformación, ésta se denomina función del material. Se suele determinar mediante ensayos de laboratorio, expresándose como ecuación empírica resultante de un ajuste de datos experimentales.

Si por el contrario se trata de una ecuación que implique todas las componentes de los correspondientes tensores la relación se denomina ecuación reológica de estado o ecuación constitutiva. La ley de Newton es un ejemplo de ecuación constitutiva para materiales fluidos.

II.3.1.5.-CIZALLA SIMPLE

Uno de los casos más sencillos de deformación es el denominado "cizalla simple". Es el tipo de deformación generada cuando un material está comprendido entre dos placas paralelas. La placa inferior es inmóvil, mientras que la superior es sometida a una fuerza "F" que la obliga a desplazarse linealmente una distancia "x". Cuando se desplaza la placa superior, cada elemento del material sufrirá una deformación, al moverse en la dirección x, que viene dada por:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (6)$$

y que se denomina deformación por cizalla, siendo "dx" el desplazamiento de la superficie superior del elemento con respecto a la superficie en la dirección x, y "dy" la altura del elemento.

Si la distancia entre placas se representa por "h" y el desplazamiento de la placa superior por "x", al ser la deformación uniforme e independiente del tamaño del elemento, se tiene:

$$\gamma = \frac{x}{h} \quad (7)$$

En el caso de fluidos, generalmente, al aplicar un esfuerzo cortante "F" en un ensayo de cizalla se origina un movimiento uniforme del plato superior en la dirección x y con velocidad v, en estado estacionario. De esta forma, la velocidad de un elemento de material se expresa:

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (8)$$

y la velocidad de deformación o velocidad de cizalla viene dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d(dx/dy)}{dt} = \frac{d(dx/dt)}{dy} = \frac{dv}{dy} \quad (9)$$

o también:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d(x/h)}{dt} = \frac{dx/dt}{h} = \frac{v}{h} \quad (10)$$

Así se comprueba que la velocidad de cizalla es constante a través del material. Para producir un movimiento totalmente uniforme por cizalla simple es necesario que las dos placas paralelas sean de extensión infinita.

Por consiguiente, la cizalla simple representa una simplificación importante si se intenta caracterizar reológicamente un material, debido a que el esfuerzo y la deformación se distribuyen de forma homogénea a través del material. Al ser ésta una situación idealizada, para intentar encontrar experimentalmente una función del material, se recurre a flujos reales que se asemejen al de cizalla simple.

Se define flujo viscosimétrico como aquella corriente estacionaria en la que el vector velocidad tiene una sola componente en cada punto que además depende sólo de una variable espacial. En los ensayos de flujo viscosimétrico un elemento material sufre una deformación que no se distingue de la experimentada en cizalla simple. De hecho, el flujo en cizalla simple es un tipo particular de flujo viscosimétrico. También pueden

citarse el flujo entre dos cilindros coaxiales o en sistemas cono-placa donde el ángulo entre ellos sea muy pequeño ($< 4^\circ$). Para los dispositivos experimentales que posean estas características, la función del material vendrá definida mediante las componentes "xy" de igual forma que en cizalla simple. En lo sucesivo siempre que se omitan los subíndices se entenderá que las componentes implicadas se reducen a las "xy".

II.3.1.6.-CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES.

Los materiales pueden ser clasificados reológicamente con respecto a su comportamiento esfuerzo cortante-deformación por cizalla en cizalla simple (figura 2.3.2) (Darby, 1976).

Una amplia gama de materiales pueden ser clasificados como sólidos o fluidos. Sin embargo existen muchos que presentan características de ambos y no resulta tan obvio su comportamiento como sólido o líquido. Estos son los materiales que desde el punto de vista reológico presentan un gran interés.

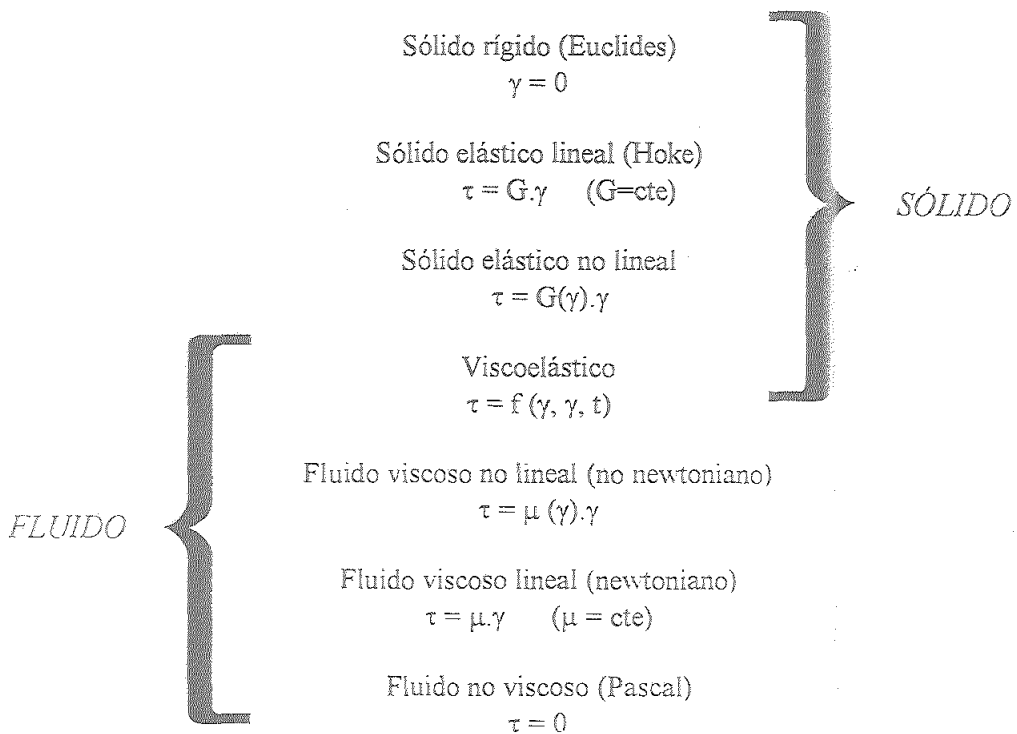


Figura 2.3.2. Clasificación reológica de los materiales

II.3.1.7.-FLUIDOS NEWTONIANOS

Ciertos fluidos muestran una relación entre el esfuerzo cortante y velocidad de cizalla que sigue la ley de Newton:

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (\text{Ley de Newton}) \quad (11)$$

El coeficiente de proporcionalidad μ es una propiedad física del material y se denomina viscosidad dinámica o newtoniana. Para un fluido newtoniano la viscosidad es independiente de la magnitud del esfuerzo siendo sólo función de la presión y temperatura.

$$\mu = \mu (P, T) \quad (12)$$

La mayoría de los fluidos de estructura simple, compuestos de moléculas relativamente simples en una sola fase, presentan este comportamiento.

La formulación de una ecuación constitutiva para el fluido newtoniano no es más que la generalización de la ecuación anterior, reemplazando el componente esfuerzo cortante σ por el tensor esfuerzo desviatorio (anisótropo) σ_{ij} y el componente velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ por el tensor velocidad de deformación (Tschoegl, 1989) $\dot{\gamma}_{ij}$:

$$\sigma_{ij} = \mu \dot{\gamma}_{ij} \quad (13)$$

II.3.1.8.-FLUIDOS NO NEWTONIANOS

Cualquier fluido cuyo comportamiento reológico no pueda ser descrito por la ecuación anterior, se define como no newtoniano. Dentro de este nuevo grupo se engloban materiales que contienen macromoléculas, fases micelares, cristales líquidos, grasas lubricantes, etc..

Análogamente para este tipo de fluidos se define una nueva magnitud similar a la viscosidad newtoniana y denominada viscosidad aparente o función de viscosidad:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (14)$$

Atendiendo a la dependencia de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla, los fluidos no newtonianos se pueden clasificar de la siguiente forma:

a) Fluidos pseudoplásticos.

Los materiales pseudoplásticos se caracterizan por presentar un descenso de viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla.

Es probablemente el tipo de comportamiento no newtoniano más común. Polímeros y sus disoluciones, fases micelares de disoluciones de tensioactivos, suspensiones, etc., pertenecen a este grupo (Madiedo y col., 1994; Hudson y Ferguson, 1994; Martín y col., 1994).

Los fluidos pseudoplásticos pueden considerarse, en realidad, como fluidos estructurales (Reiner, 1960). Estos materiales muestran una región de viscosidad constante (η_0) a baja velocidad de cizalla seguida de una región donde la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla. A alta velocidad de cizalla se tiende nuevamente a una viscosidad constante (η_∞).

Las diferentes regiones se relacionan con cambios en la estructura del material al aumentar la velocidad de cizalla, de aquí el término “viscosidad estructural”, definido por Ostwald para describir cualitativamente este tipo de comportamiento.

Muchas sustancias están constituidas por estructuras complejas, distribuidas al azar y plegadas sobre sí mismas, formando una especie de red, manteniendo así un

estado desordenado que origina cierta resistencia al flujo. Al someterlas a una determinada cizalla, estas moléculas tienden a orientarse en la dirección de tal esfuerzo, desplegándose tanto más cuanto mayor sea éste. Ésto se traduce en una disminución a la resistencia del flujo y por tanto en un descenso en la viscosidad aparente.

Inicialmente, cuando la tensión aplicada es suficientemente pequeña, no se produce orientación preferencial o despliegue alguno de sus moléculas, lo cual se corresponde con el comportamiento newtoniano a bajas velocidades de cizalla. Igualmente a velocidades de cizalla elevadas, las distintas estructuras están totalmente destruidas con respecto a su estado inicial, lo que explica que no se produzca un nuevo descenso de viscosidad, manteniéndose en un valor límite, η_{∞} .

b) Fluidos dilatantes.

Este comportamiento es menos frecuente que el pseudoplástico y consiste en un aumento de viscosidad aparente producido al elevarse γ . El término fue introducido para dar cuenta del aumento de volumen que parece existir por efecto de la cizalla.

En reposo las moléculas adoptarían una posición tal que no exista contacto entre ellas. Al aumentar la velocidad de cizalla las partículas pueden desplazarse con facilidad, hasta llegar un momento en que el líquido presente es insuficiente para lubricar el rozamiento entre partículas, aumentando así su viscosidad.

c) Materiales plásticos.

La plasticidad es un fenómeno que muestran ciertos materiales que se comportan como sólidos elásticos, almacenando una cierta cantidad de esfuerzo, cuando se someten a un esfuerzo cortante más pequeño que un cierto valor umbral σ_0 .

Para esfuerzos superiores al esfuerzo umbral el material se deformará continuamente como un fluido, pero, sin embargo, no fluyen por debajo de ese valor umbral. Este fenómeno se puede asociar a la destrucción de un entramado estructural

sólo cuando una tensión externa aplicada supera el valor de las fuerzas atractivas que mantienen la red tridimensional.

Como ejemplo de materiales plásticos se pueden citar algunas pastas, suspensiones, grasas o pinturas (Yoshimura y col., 1987; Cheng, 1986; Van Wazer y col., 1963).

La existencia del esfuerzo umbral fue cuestionada por Barnes y Walter (1985), puesto que con el desarrollo de reómetros capaces de medir velocidades de cizalla muy bajas (del orden de 10^{-6} s^{-1}) es posible apreciar como fluyen materiales aparentemente plásticos. No obstante, el concepto del umbral de fluencia sigue siendo de utilidad desde el punto de vista ingenieril (Astarita, 1990).

II.3.1.9.-VISCOELASTICIDAD

Un material viscoso puro no puede recuperar ni siquiera parte de su forma original cuando se retira el esfuerzo aplicado. La energía mecánica suministrada al sistema se disipa en forma de calor.

Recíprocamente un material elástico puro desarrolla esfuerzos que son función sólo de la deformación instantánea. Este material recupera su forma original al retirar el esfuerzo aplicado.

Un fluido viscoelástico es aquel que posee componentes viscosas y elásticas en diversos grados. Los esfuerzos son función no sólo de la deformación instantánea, sino también de la historia de la deformación, por eso son llamados "fluidos con memoria".

El estudio de la viscoelasticidad implica establecer relaciones entre el esfuerzo, la deformación y el tiempo. En el caso de que tanto el esfuerzo como la deformación sean infinitesimales y las relaciones entre ambas magnitudes a lo largo del tiempo se puedan

describir mediante ecuaciones diferenciales de coeficientes constantes, el comportamiento se denomina viscoelástico lineal, lo cual implica que la relación entre la deformación y el esfuerzo es sólo función del tiempo y no depende de la magnitud del esfuerzo (Darby, 1976).

II.3.1.10.-MODELOS ANALÓGICOS

Un acercamiento clásico a la descripción de la respuesta de materiales que exhiben propiedades viscosas y elásticas está basado en la analogía con la respuesta de ciertos elementos mecánicos (Darby, 1976; Ferry, 1980; Tschoegl, 1989). Esto implica la construcción de modelos viscoelásticos por combinación de elementos mecánicos que simulan propiedades viscosas y elásticas puras, por lo que representan comportamientos viscoelásticos lineales. Puesto que los materiales reales muestran comportamientos no lineales bajo grandes deformaciones, estos modelos son apropiados sólo para pequeñas amplitudes de desplazamiento, y no son adecuados para predecir una deformación continua o el comportamiento de flujo de materiales reales.

Los elementos mecánicos convencionales que representan los comportamientos viscoso y elástico lineales son el amortiguador hidráulico y el muelle. La fuerza que se aplica sobre un muelle es directamente proporcional al desplazamiento de éste; si la fuerza se equipara al esfuerzo cortante y el desplazamiento a la deformación, el muelle representa el comportamiento del sólido elástico de Hooke, siendo el factor de proporcionalidad el módulo de Young. De forma similar, en un amortiguador la fuerza aplicada es proporcional a la velocidad de extensión, que se puede relacionar con el esfuerzo y la velocidad de cizalla, descrito así por la ley de Newton y siendo el factor de proporcionalidad la viscosidad dinámica.

* Modelo de Maxwell.

Uno de los modelos más simples es el de Maxwell que consta de los dos elementos citados colocados en serie (Maxwell, 1867). La deformación total es la suma de la deformación elástica, γ_s , y la deformación del fluido, γ_d :

$$\gamma = \gamma_s + \gamma_d \quad (15)$$

Diferenciando con respecto al tiempo y sustituyendo los valores de las velocidades de deformación elástica y viscosa por sus equivalentes en función del esfuerzo, módulo de elasticidad y viscosidad, se obtiene:

$$\sigma + \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \eta \dot{\gamma} \quad (16)$$

donde $\lambda = \eta / G$ es el tiempo de relajación.

En una situación estacionaria la ecuación (16) se convierte en la correspondiente a un fluido newtoniano, mientras que la respuesta elástica será dominante en el instante inicial tras la aplicación de un esfuerzo finito al material.

* Modelo de Voigt.

El modelo de Voigt coloca los dos elementos en paralelo (Voigt, 1892). En este caso el esfuerzo total aplicado es la suma de los esfuerzos elásticos y viscosos:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d \quad (17)$$

que también puede ser escrito como:

$$\frac{\sigma}{G} = \lambda' \dot{\gamma} + \gamma \quad (18)$$

donde $\lambda' = \eta / G$ es el tiempo de retardación. El modelo representa el comportamiento de un sólido viscoelástico ya que tras el cese del esfuerzo aplicado sobre el material, éste siempre retornará a la posición inicial de equilibrio. La escala de tiempo necesaria para observar esta respuesta se corresponde con el tiempo de retardación.

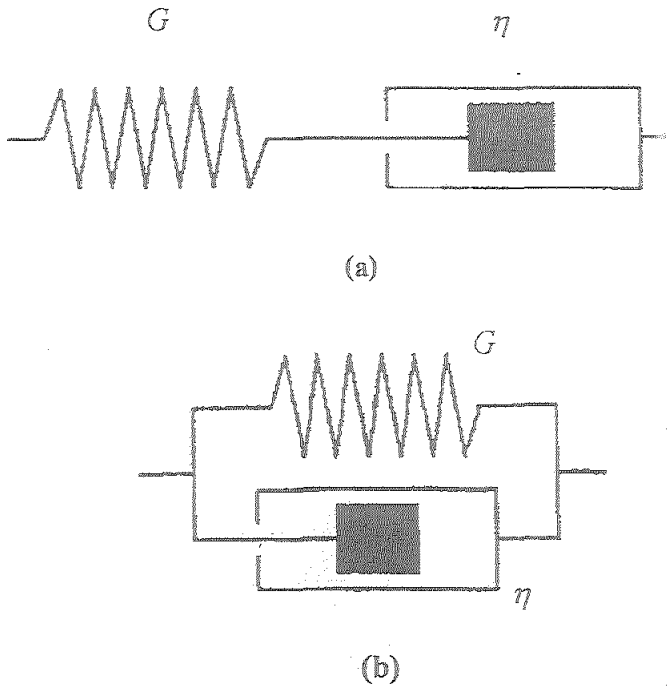


Figura 2.3.3. Esquema del modelo de (a) Maxwell, (b) Voigt.

* Modelo de Maxwell generalizado

Existe un gran número de modelos que pueden formularse por diferentes combinaciones de los elementos citados. Uno de los más útiles es el modelo de Maxwell generalizado, según el cual en lugar de un único tiempo de relajación el material presenta una distribución de tiempos de relajación (Thomson, 1888; Wiechert, 1951).

Físicamente, el modelo consta de una disposición en paralelo de n elementos de Maxwell individuales, cada uno con un tiempo de relajación diferente.

Para uno de los elementos colocados en paralelo se tiene que:

$$\sigma_i + \lambda_i \frac{\partial \sigma_i}{\partial t} = \eta_i \dot{\gamma} \quad (19)$$

siendo:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad (20)$$

$$\eta = \sum_{i=1}^n \eta_i = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot G_i \quad (21)$$

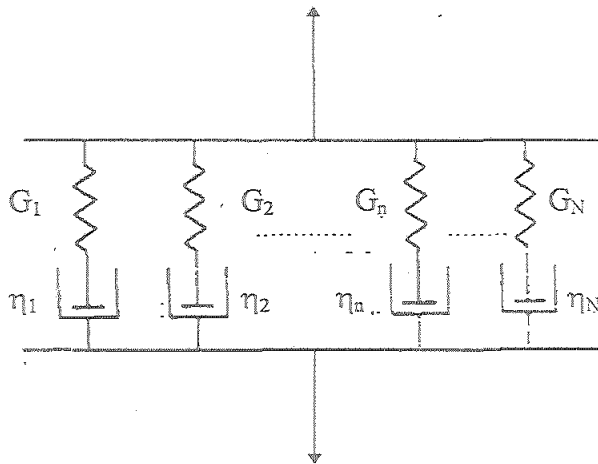


Figura 2.3.4. Modelo de Maxwell generalizado

II.3.1.11.-ENSAYOS VISCOELÁSTICOS FUNDAMENTALES

1) Fluencia ("Creep").

En este ensayo se aplica un esfuerzo cortante al material a tiempo cero y se estudia la variación de la deformación resultante con el tiempo. La función viscoelástica que se define en este ensayo es la capacitancia, $J(t)$:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad (22)$$

Si se trata de un sólido elástico se alcanza rápidamente una situación en la que $J(t)$ deja de variar con el tiempo, alcanzándose un valor constante de equilibrio, J_e , característico de cada material. Los líquidos viscosos puros presentan una variación lineal de la capacitancia con el tiempo:

$$J(t) = \frac{t}{\eta} \quad (23)$$

Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento intermedio, cuadrático a tiempos pequeños y lineal a tiempos altos. La parte lineal puede ajustarse a la siguiente ecuación:

$$J(t) = J_e^\circ + \frac{t}{\eta} \quad (24)$$

donde J_e° es la denominada capacitancia de flujo estacionario, que es una medida de la elasticidad de los fluidos viscoelásticos.

2) Recuperación elástica.

Tras aplicar un esfuerzo cortante y estudiar el comportamiento de fluencia, se retira dicho esfuerzo y se observa la recuperación en función del tiempo. Mientras que en los materiales elásticos la recuperación es total, en los viscosos puros ésta es nula, y en los viscoelásticos se obtiene una recuperación parcial:

$$\gamma_r = \sigma_0 J_e^\circ \quad (25)$$

3) Relajación del esfuerzo.

En este ensayo se aplica sobre el material una deformación constante, γ , y se mide el esfuerzo resultante en función del tiempo. Esto permite definir el módulo de relajación en cizalla, $G(t)$:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (26)$$

En el caso de un sólido elástico se alcanza una situación de equilibrio que permite definir el módulo de rigidez en equilibrio, G_e , mientras que un líquido viscoso el esfuerzo relaja rápidamente.

4) Ensayos dinámicos.

Las medidas dinámicas proporcionan un método prácticamente no destructivo para determinar las componentes elástica y viscosa de un material (Elliot y Ganz, 1977). La muestra se somete a una deformación por cizalla oscilante de tipo sinusoidal:

$$\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (27)$$

Por su parte, el esfuerzo que desarrolla el material varía con la misma frecuencia ω pero existe un desfase δ , con respecto a la deformación. Para sólidos elásticos ideales el desfase es cero y para líquidos viscosos puros el desfase es de $\pi/2$ radianes. En general, para un material viscoelástico, el ángulo de desfase estará comprendido entre 0 y $\pi/2$, siendo este ángulo una medida del acercamiento o alejamiento a los dos casos extremos.

Una forma conveniente de manipular las variables dinámicas es en forma de sus equivalentes complejas. Así, la deformación y el esfuerzo pueden expresarse como:

$$\gamma(\omega t) = \gamma_0 e^{j\omega t} = \gamma_0 [\cos(\omega t) + j\text{sen}(\omega t)] = \gamma'(\omega) + j\gamma''(\omega) \quad (28)$$

$$\sigma(\omega t) = \sigma_0 e^{j(\omega t + \delta)} = \sigma_0 [\cos(\omega t + \delta) + j\text{sen}(\omega t + \delta)] = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) \quad (29)$$

donde γ_0 y σ_0 son las amplitudes del esfuerzo y la deformación, δ el ángulo de desfase entre ambas funciones, las primas representan la parte real y las dobles primas la parte imaginaria de las magnitudes complejas.

Si se hace coincidir el vector deformación con el eje real, $\omega t = n\pi$, la relación entre esfuerzo y deformación puede representarse entonces como en la figura 2.3.4.

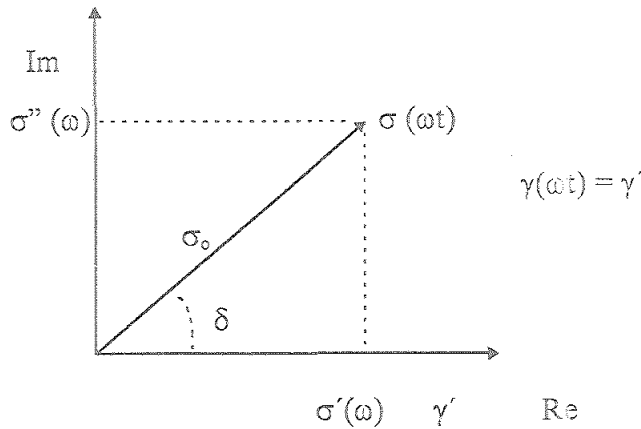


Figura 2.3.4. Representación de los vectores esfuerzo y deformación en coordenadas imaginarias

Así,

$$\sigma' = \sigma_0 \cos\delta \quad (30)$$

representa la componente del esfuerzo en fase con la deformación (componente elástica), mientras que:

$$\sigma'' = \sigma_0 \sin\delta \quad (31)$$

es la componente que está desfasada 90° (componente viscosa).

Las relaciones entre estas componentes del esfuerzo oscilatorio y la deformación son la base para las definiciones de varias funciones del material. La más común es el módulo de cizalla complejo, G^* , que se define como la relación entre el esfuerzo y la deformación en cizalla oscilatoria:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma(\omega t)}{\gamma(\omega t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos\delta + j \sin\delta) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (32)$$

La componente en fase, G' , representa el carácter elástico del material y por ello es llamada módulo de almacenamiento. La componente en desfase, G'' , representa el

carácter viscoso y se denomina módulo de pérdidas. La tangente del ángulo de desfase es llamada tangente de pérdidas:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma''}{\sigma'} = \frac{G''}{G'} \quad (33)$$

Para un fluido viscoso lineal:

$$G^* = j\omega\eta \quad (34)$$

es decir, $G' = 0$, $G'' = \eta\omega$ y $\delta = \pi / 2$.

Para un sólido elástico lineal:

$$G^* = G \quad (35)$$

es decir, $G' = G$, $G'' = 0$ y $\delta = 0$.

El recíproco del módulo complejo se define como la capacitancia dinámica o compleja:

$$J^* = \frac{1}{G^*(\omega)} = \frac{\gamma(\omega t)}{\sigma(\omega t)} = J'(\omega) + jJ''(\omega) \quad (36)$$

siendo J' la capacitancia de almacenamiento y J'' la capacitancia de pérdidas.

Puesto que G^* y J^* están definidas en términos de componentes de esfuerzo y deformación, se utilizan fundamentalmente para la caracterización de materiales viscoelásticos “sólidos”. Un parámetro equivalente más apropiado para fluidos es la viscosidad compleja que se define en términos de velocidad de deformación:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma(\omega t)}{\dot{\gamma}(\omega t)} = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega) \quad (37)$$

donde las componentes real e imaginaria son respectivamente:

$$\begin{aligned} \eta' &= G''/\omega \\ \eta'' &= G'/\omega \end{aligned} \quad (38)$$

II.3.1.12.-PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN DE BOLTZMANN.

Anteriormente se han definido funciones del material cuando tiene lugar un cambio simple del esfuerzo o de la deformación. A continuación se mostrará como las mismas funciones pueden describir la respuesta del material a una serie de cambios ocurrientes a diferentes tiempos.

Si se considera la función $\gamma(t)$ representativa de una causa que actúa sobre un sistema y $\sigma(t)$ el efecto resultante, una variación en la causa $\Delta\gamma$ que ocurre a un tiempo t' produce el correspondiente efecto $\Delta\sigma$ un tiempo más tarde, t , lo que puede expresarse como:

$$\Delta\sigma(t) = \Psi(t-t') \Delta\gamma(t') \quad (39)$$

donde $\Psi(t-t')$ es la denominada "función influencia" que es una propiedad del sistema que relaciona causa y efecto. La magnitud del efecto dependerá del tiempo elapsado desde que ocurre la causa.

El principio de superposición de Boltzmann establece que una serie de cambios en alguna causa, cada uno ocurriendo a diferentes tiempos, contribuirán acumulativamente al efecto resultante algún tiempo después (Darby, 1976). Si el sistema es lineal, el efecto total puede representarse como una combinación lineal de cada contribución:

$$\sigma(t) = \sum_i \Delta\sigma_i = \sum_i \Psi(t-t'_i) \Delta\gamma(t'_i) \quad (40)$$

Cuando los cambios en la causa no ocurren de una forma discreta sino continuamente, el sumatorio puede ser reemplazado por una integral:

$$\sigma(t) = \int_{\gamma(-\infty)}^{\gamma(t)} \Psi(t-t') d\gamma(t') = \int_{-\infty}^t \Psi(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (41)$$

II.3.1.13.-ECUACIONES CONSTITUTIVAS DE LA VISCOELASTICIDAD LINEAL EN CIZALLA SIMPLE.

Si la causa, $\gamma(t')$, es la deformación por cizalla y el efecto, $\sigma(t)$, el esfuerzo cortante, la función influencia es entonces el módulo de relajación, $G(t-t')$. La ecuación (41) expresa entonces que el valor del esfuerzo a tiempo t depende de la historia de deformación completa.

Para un líquido viscoelástico ocurre que:

$$\lim_{(t-t') \rightarrow \infty} G(t-t') = 0 \quad (42)$$

En este caso existe una fórmula alternativa expresada en términos de la historia de deformación más que en la velocidad de deformación:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') \gamma(t') dt' \quad (43)$$

donde $m(t-t')$ es la función memoria, que se relaciona con el módulo de relajación de la siguiente forma:

$$m(t-t') = \frac{d[G(t-t')]}{dt'} \quad (44)$$

Si se considera como causa el esfuerzo y como efecto la deformación por cizalla se obtiene:

$$\gamma(t) = \int_{\sigma(-\infty)}^{\sigma(t)} J(t-t') d\sigma(t') = \int_{-\infty}^t J(t-t') \dot{\sigma}(t') dt' \quad (45)$$

donde la función influencia es en este caso la capacitancia, $J(t-t')$.

Estas expresiones generales engloban las expresiones diferenciales particulares obtenidas a partir de modelos analógicos. En efecto, puede demostrarse que la ecuación diferencial del fluido Maxwell puede convertirse en forma integral por medio de transformadas de Laplace. La expresión es del tipo:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G e^{-(t-t')\lambda} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (46)$$

es decir, para este caso particular ocurre que:

$$G(t-t') = G e^{-(t-t')/\lambda} \quad (47)$$

Las ecuaciones (41, 43, 45) son las denominadas ecuaciones constitutivas de la viscoelasticidad lineal en cizalla simple (Darby, 1976; Larson, 1988; Tschoegl, 1989). A partir del conocimiento del módulo de relajación, de la función memoria o de la función capacitancia puede saberse, tras una historia de deformación previa, la relación entre el esfuerzo y la deformación en un experimento de cizalla simple, siempre que la relación entre éstos sea lineal y no dependiente de la magnitud del esfuerzo (Ferry, 1980). Por ello, las funciones viscoelásticas definidas anteriormente no son adecuadas para describir

el comportamiento de materiales sometidos a deformaciones continuas y de gran amplitud.

II.3.1.14.-ESPECTROS DE RELAJACIÓN

Como se vio anteriormente, un grupo de elementos de Maxwell colocados en paralelo representan un espectro discreto de tiempos de relajación, λ_i . Si el número de elementos se incrementa sin límite, el resultado es un espectro continuo de tiempos de relajación, $H(\lambda)$. El módulo de relajación puede obtenerse entonces como:

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-t/\lambda} d \ln \lambda \quad (48)$$

donde, para el caso de un líquido viscoelástico, $G_e = 0$.

De forma análoga, con un número ilimitado de elementos de Voigt, se obtiene el espectro continuo de tiempos retardación, $L(\lambda')$, resultante:

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda') (1 - e^{-t/\lambda'}) d \ln \lambda' + \frac{t}{\eta_0} \quad (49)$$

Aunque, a partir de los espectros de relajación y retardación pueden obtenerse de una forma relativamente fácil las demás funciones viscoelásticas (Ferry, 1980; Bird y col., 1977), el proceso inverso, es decir, el cálculo de las funciones $H(\lambda)$ y $L(\lambda')$ a partir de los datos experimentales, no es en absoluto trivial, por lo que una gran variedad de métodos aproximados han sido desarrollados para tal fin (Ferry, 1980; Tschoegl, 1989). Sin embargo, recientemente mediante la aplicación del método de regularización de Tikhonov (Groetsch, 1984) se han conseguido desarrollar programas informáticos para obtener espectros de una forma exacta (Weese, 1992; Honerkamp y Weese, 1993; Madiedo, 1996).

III. EXPERIMENTAL

III.1.- SISTEMAS ESTUDIADOS.

Se han estudiado 6 grasas lubricantes de la empresa Brugarolas S.A. (Barcelona, España). En ellas la fase líquida es un aceite mineral o sintético y la fase sólida está formada por espesantes de distinta naturaleza. Por razones de simplificación serán designadas por las letras A, B, C, D, E y F respectivamente. En la tabla III.1.1 se mencionan los componentes más importantes de dichas grasas.

Tabla III.1.1. Aceites y espesantes componentes de las grasas estudiadas.

GRASA	ACEITE	ESPESANTE
A	Mineral Nafténico	Jabón de Litio
B	Mineral Parafínico	Jabón complejo de Bario
C	Mineral Nafténico/Parafínico	Jabón complejo de Calcio
D	Mineral Parafínico	Jabón complejo de Aluminio
E	Sintético de Silicona	Sílice Pirogénica
F	Mineral parafínico	Urea

En la tabla III.1.2 se presenta el intervalo de temperaturas de aplicación de las distintas grasas lubricantes.

Tabla III.1.2. Intervalo de aplicación de las distintas grasas estudiadas

Nombre de la grasa	Intervalo de temperatura de uso
A	-30 a 120°C
B	-15 a 150°C
C	-25 a 150°C
D	-15 a 160°C
E	-50 a 180°C
F	-20 a 150°C

III.2.-ESTUDIO MICROSCÓPICO

Para identificar la estructura tridimensional formada por los diferentes espesantes que constituyen las grasas se realizó un estudio de microscopía electrónica.

Los ensayos se realizaron con un microscopio electrónico de barrido diferencial Philips XL30 (Eindhoven, Holanda). La imagen resultante, se produce punto a punto como la reproducción de una señal enviada por un detector, que a su vez es el que recoge la respuesta de la muestra al bombardeo del haz de electrones.

Para el procedimiento experimental fue necesario retirar el aceite de la grasa lubricante por extracción con hexano siguiendo el método de Anderson (Anderson y col., 1967).

III.3.-ANÁLISIS TÉRMICO.

Las muestras fueron sometidas al análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido (D.S.C.).

La D.S.C. (figura 3.3.1) mide la diferencia de temperatura entre un sistema y un compuesto inerte de referencia, incrementándose la temperatura de ambos de forma constante y suministrando al sistema bajo estudio el calor necesario para mantenerlo a temperatura idéntica que la sustancia de referencia. Se registra, por tanto, el calor añadido a la muestra o a la sustancia de referencia para mantenerlos a igual temperatura.

Esta técnica merece ser destacada por su gran versatilidad, ya que puede ser aplicada a sustancias muy diversas, desde sustancias simples hasta sistemas multicomponentes, como es el caso de las dispersiones sólidas. En este caso, se consigue diferenciar entre mezclas simples y productos formados por la interacción de sus

componentes, evidenciados por la aparición notable de picos que pueden indicar cambios de estado o redistribución estructural.

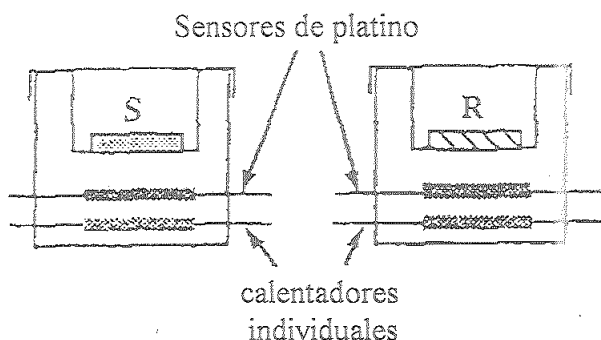


Figura 3.3.1. Representación esquemática de un aparato de D.S.C.

Para efectuar el estudio térmico se utilizó un equipo Mettler, sistema FP 80HT, compuesto por un horno (FP85), una unidad de control de temperatura (FP 80HT) y el software correspondiente (FP 89HT).

Las muestras se introdujeron cuidadosamente en crisoles de aluminio de 40 ml de capacidad, cuya tapadera fue previamente perforada con el fin de que se permitiera la salida de los gases que se producen durante el proceso de calentamiento. Posteriormente fueron sellados.

El barrido se realizó en atmósfera estática de aire en un intervalo de temperatura que alcanza desde 30°C como mínimo hasta 160°C como máximo, y a una velocidad de 10°C/minuto.

III.4.-MEDIDAS REOLÓGICAS

III.4.1.- Procedimiento experimental

a) Ensayos viscoelásticos dinámicos

En primer lugar se efectuó un barrido de esfuerzo a una frecuencia de 1Hz para determinar la extensión del intervalo de viscoelasticidad. Una vez elegido un valor de esfuerzo dentro de la zona lineal se realizaron barridos de frecuencia para determinar las distintas funciones viscoelásticas desde una frecuencia de 10^{-2} a 10^2 rad/s. Cada medida se realizó al menos por duplicado.

Para determinar la influencia de la temperatura se efectuaron los ensayos entre 5 y 80°C, siendo las temperaturas estudiadas: 5, 15, 25, 35, 45, 60 y 80°C.

Las medidas experimentales se realizaron 20 minutos después de colocar la muestra en la posición de medida en el sistema sensor del aparato, para asegurar una termostatación adecuada y para que todas las muestras presentasen la misma historia de cizalla.

b) Medidas en cizalla estacionaria

El intervalo de esfuerzos estudiado varió entre 1 y 1500 Pa. Los ensayos de flujo se realizaron a la temperatura fija de 25°C por duplicado y, tras un tiempo de espera de 20 minutos.

III.4.2.- Equipos

Se realizaron ensayos viscoelásticos dinámicos en un reómetro de esfuerzo controlado RS100 de Haake (Karlsruhe, Alemania), usando un sistema sensor conopla de 4° de ángulo y 20 mm de diámetro (C20/4).

Los ensayos en estado estacionario se realizaron en el mismo reómetro de esfuerzo controlado RS100. Se usaron dos sistemas sensores distintos, cono-placa, C20/4 (20 mm), de superficie lisa y placa-placa, PP20 (20mm), de superficie rugosa con una distancia entre placas de 1 mm.

Se presenta a continuación un esquema de los sistemas sensores empleados (figura 3.4.1. y 3.4.2.), así como las características geométricas (tabla III.4.1).

Conectado al aparato de medida se usó un compresor que proporciona una presión de 2,5 Pa, presión de funcionamiento del reómetro, de la firma DÜR TECHNIK (Alemania), modelo K15 y un criostato de la firma HAAKE (Alemania) modelo F3, que mantuvo la temperatura constante durante la medida ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$).

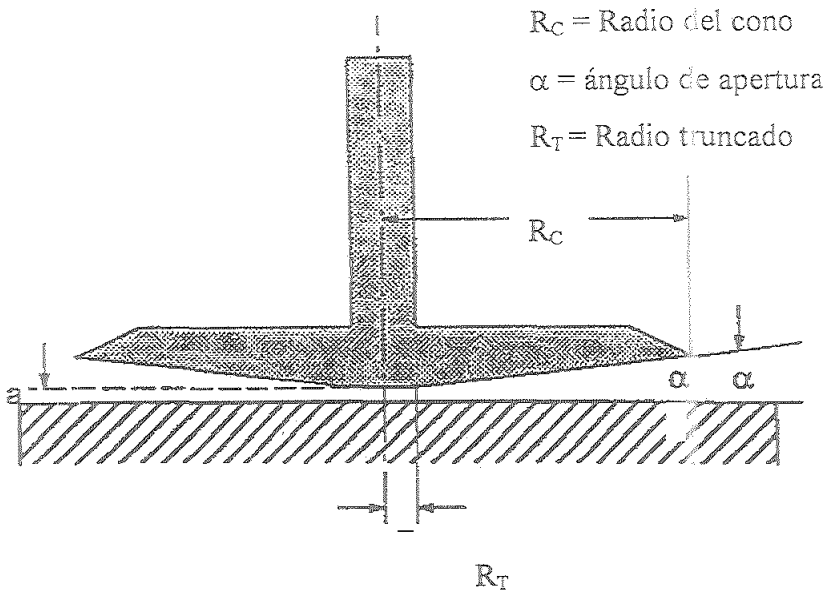


Figura 3.4.1. Sistema sensor liso: cono-placa C20/4

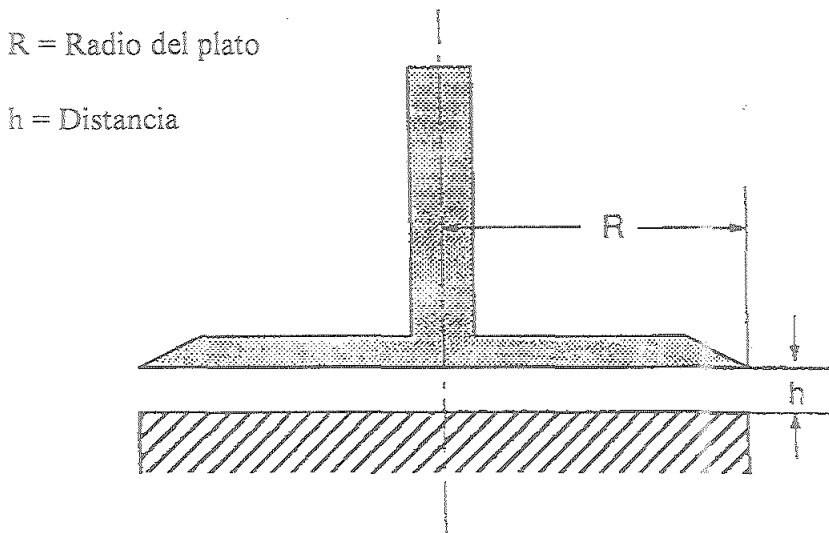


Figura 3.4.2. Sistema sensor rugoso: placa-placa PP20

Tabla III.3.1. Características generales del sistema sensor C20/4

CONO	<i>Radio Cono (mm)</i>	20,00
	<i>Ángulo (°)</i>	4
	<i>Radio Truncado (mm)</i>	2
	<i>Distancia al plato (mm)</i>	0,140
	<i>Masa (g)</i>	24,3
PLATO	<i>Diámetro (mm)</i>	35,00
	<i>Volumen de muestra (cm³)</i>	0,8

Tabla III.3.2. Características generales del sistema sensor PP20

PLATO	<i>Radio R (mm)</i>	10
	<i>Distancia h (mm)</i>	1
	<i>Masa (g)</i>	24
	<i>Volumen de muestra (cm³)</i>	0,4

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO LINEAL DE LAS GRASAS LUBRICANTES

IV.1.1. ESTUDIO DE LAS FUNCIONES DINÁMICAS

La extensión del intervalo viscoelástico lineal se ha determinado siguiendo la variación de las funciones viscoelásticas dinámicas, módulo de almacenamiento, G' , y módulo de pérdidas, G'' , con el esfuerzo a frecuencia constante (1 Hz). En el apéndice A se muestran los resultados obtenidos. En la mayoría de las grasas estudiadas se observa que G' y G'' se mantienen constantes hasta un cierto valor del esfuerzo conocido como esfuerzo crítico, σ_c , a partir del cual se aprecia un descenso significativo de dichas funciones viscoelásticas, atribuible a un proceso de destrucción estructural en la grasa lubricante. En cambio, otras grasas (C y E) no presentan una destrucción estructural apreciable en el intervalo de esfuerzo estudiado (1-100 Pa).

Un aumento de temperatura reduce sensiblemente el intervalo de viscoelasticidad lineal para determinadas grasas, como es el caso de las grasas A y D, dando lugar a un descenso en los valores de esfuerzo crítico. Por el contrario, la extensión del intervalo viscoelástico lineal de otras grasas, como la E y F, no se modifica en el intervalo de temperatura estudiado.

En las Figuras 1-6, se presentan los valores de las funciones viscoelásticas G' y G'' en función de la frecuencia para las distintas grasas estudiadas. Como puede observarse, la función G' es siempre superior a G'' en todo el intervalo de frecuencias aunque existe una tendencia a un punto de cruce entre ambas funciones viscoelásticas a altas y bajas frecuencias. Asimismo, como comportamiento generalizado puede comprobarse la aparición de un mínimo en la variación de G'' con la frecuencia, que coincide con una región donde la dependencia de G' con la frecuencia da lugar a valores de pendiente relativamente bajos, conocida como región "plateau". En dicha región puede estimarse el módulo "plateau", G_N^0 , definido como la extrapolación a altas

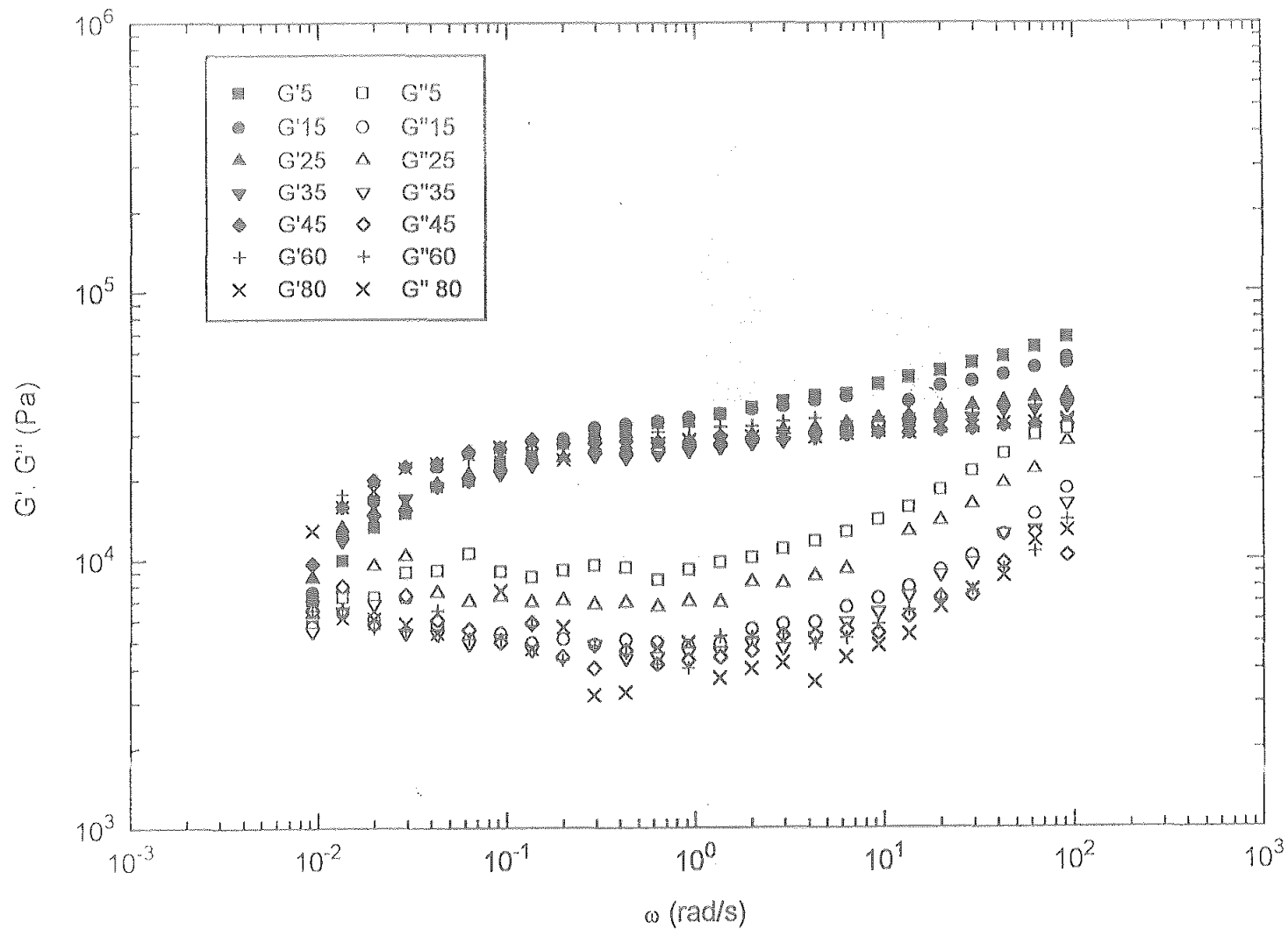


Figura 1. Variación de las funciones viscoelásticas, G' y G'' , con la frecuencia para la grasa A en función de la temperatura

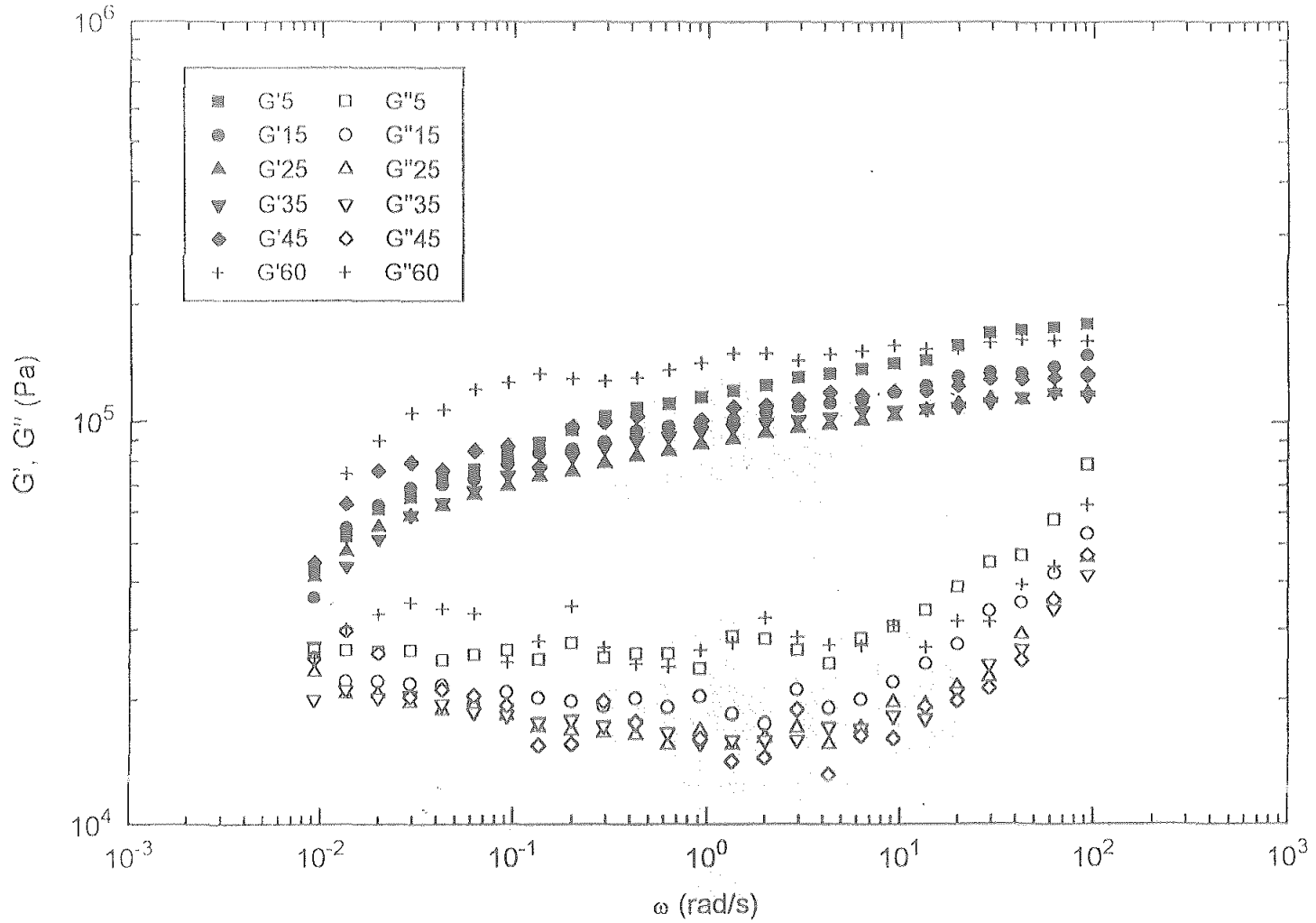


Figura 2. Variación de las funciones viscoelásticas, G' y G'' , con la frecuencia para la grasa B en función de la temperatura

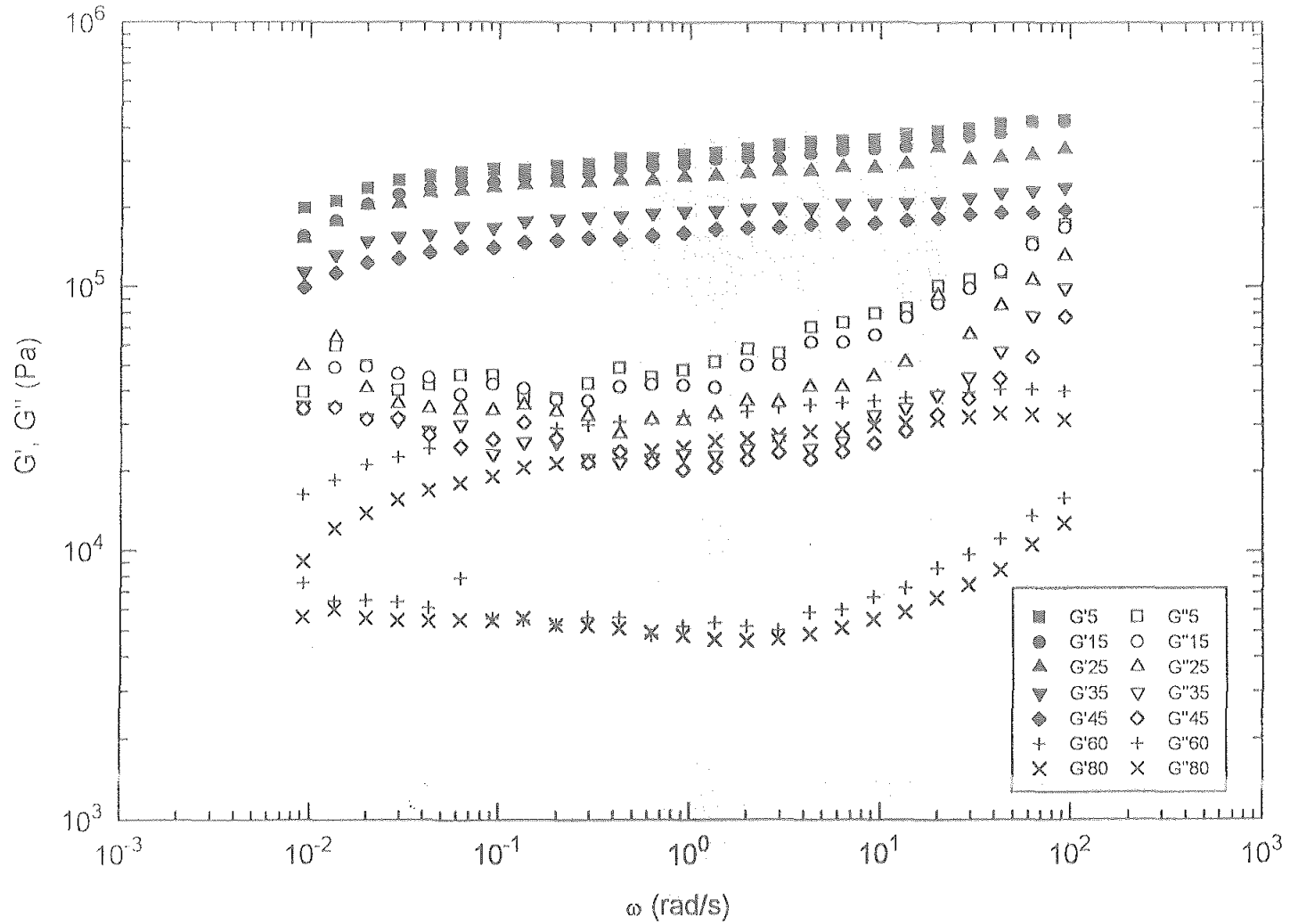


Figura 3. Variación de las funciones viscoelásticas, G' y G'' , con la frecuencia para la grasa C en función de la temperatura

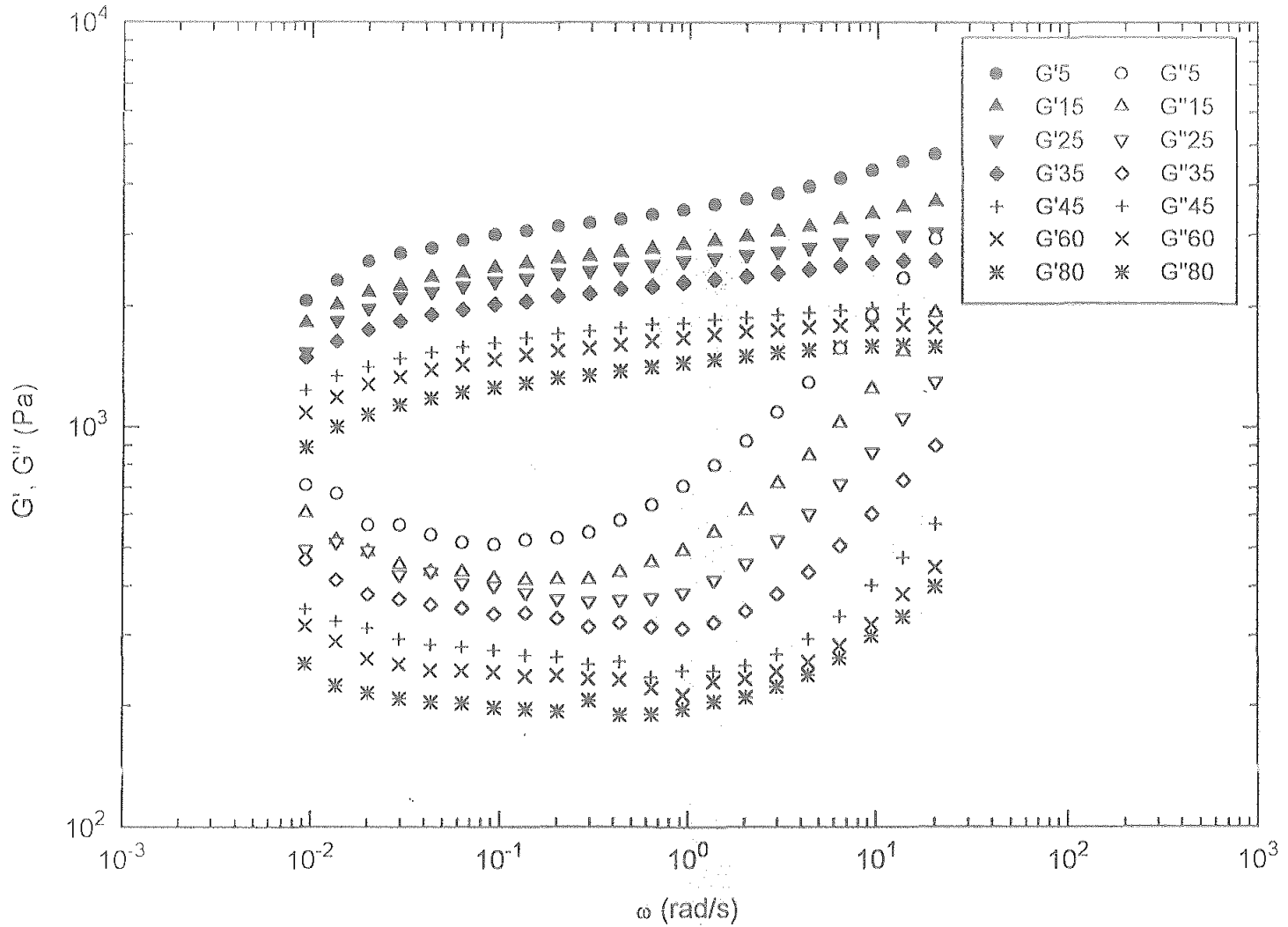


Figura 4. Variación de las funciones viscoelásticas, G' y G'' , con la frecuencia para la grasa D en función de la temperatura

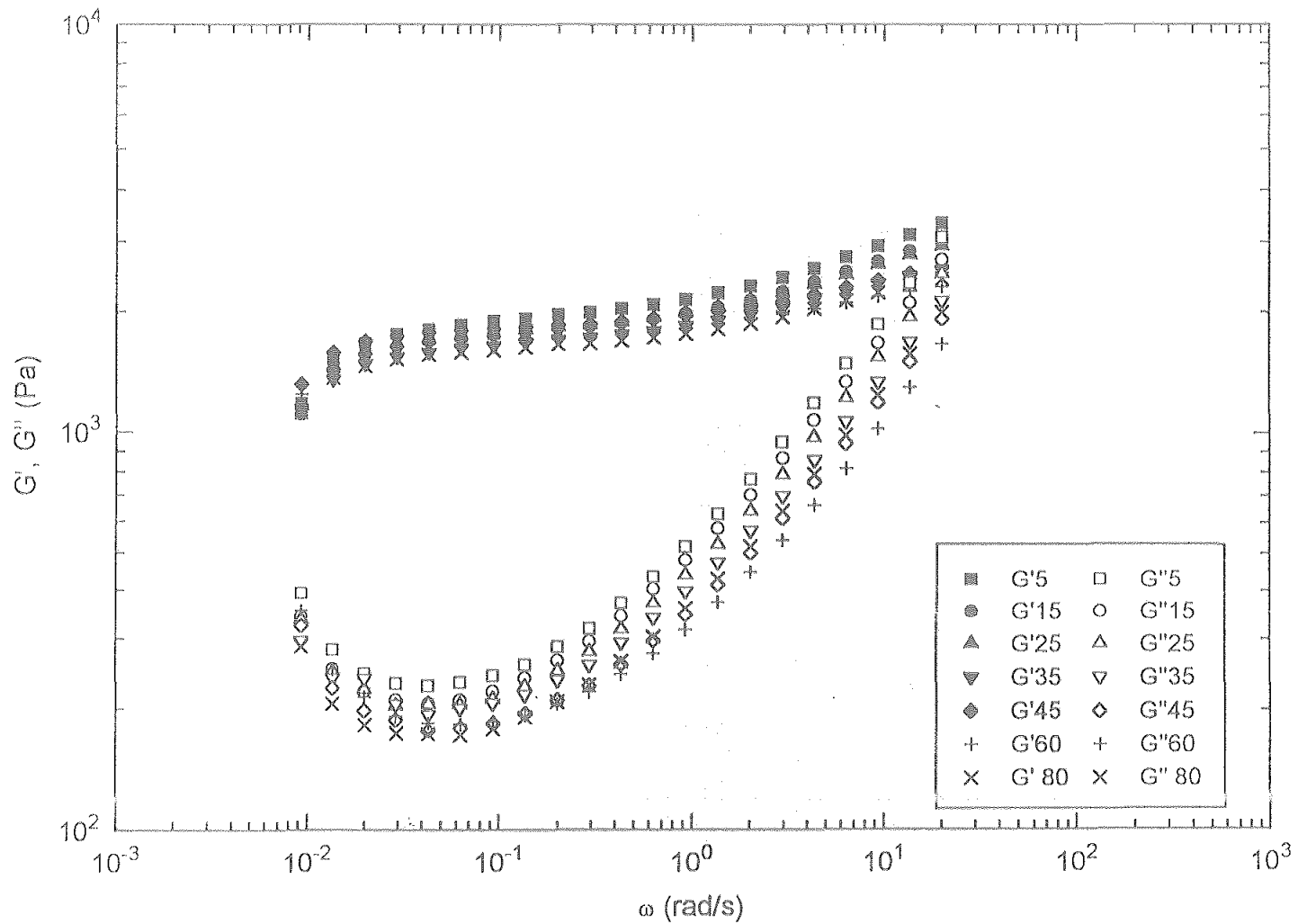


Figura 5. Variación de las funciones viscoelásticas, G' y G'' , con la frecuencia para la grasa E en función de la temperatura

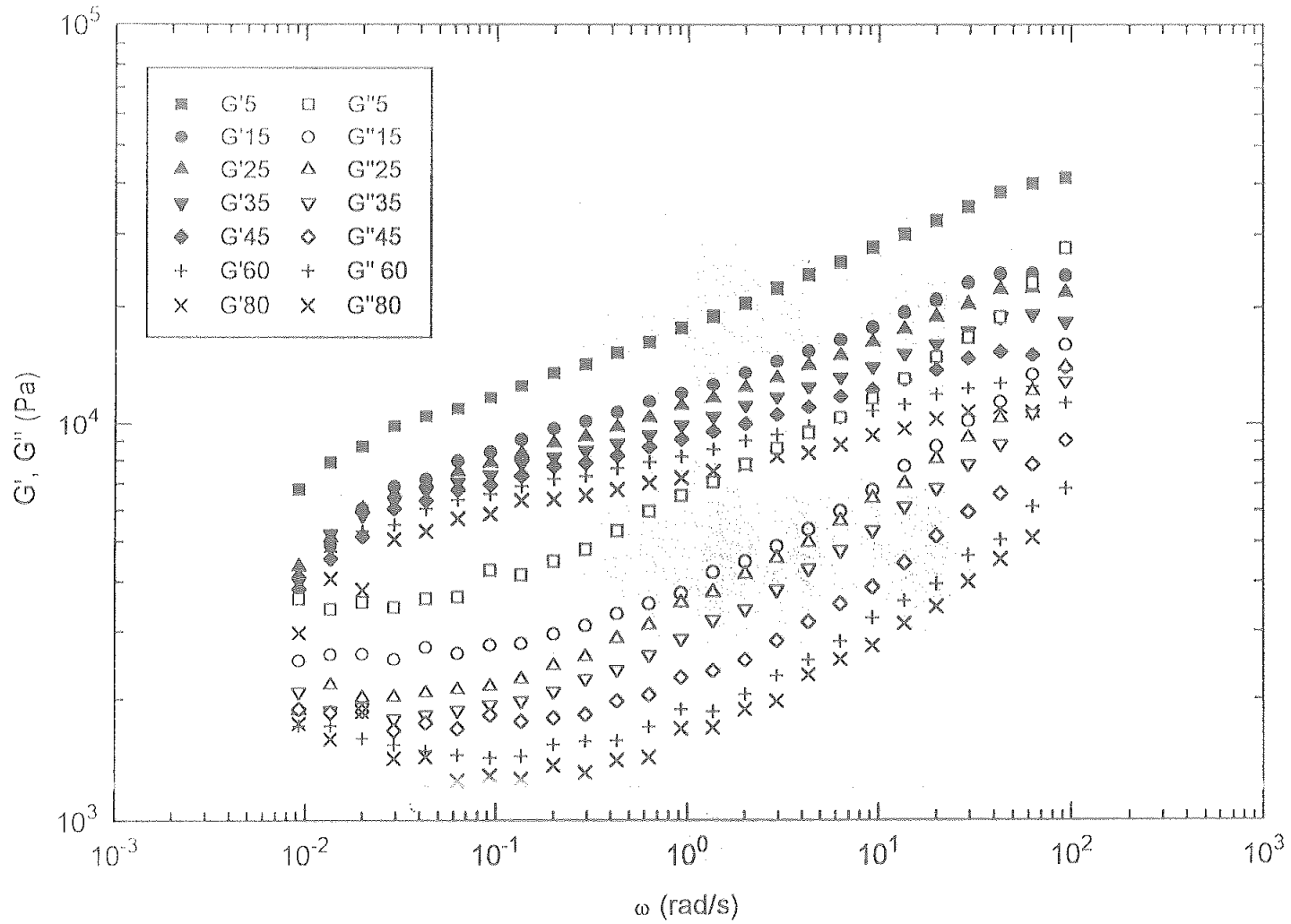


Figura 6. Variación de las funciones viscoelásticas, G' y G'' , con la frecuencia para la grasa F en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

frecuencias de la contribución de los entrelazamientos a G' (Baumgaertel y col., 1992). Dicho módulo "plateau" puede obtenerse fácilmente, de forma aproximada, a través de la tangente de pérdidas (Wu, 1989). El valor del módulo plateau ha sido estimado a partir del módulo de almacenamiento, G' , para la frecuencia, ω_{\min} , en la que la tangente de pérdidas presenta un valor mínimo.

En las Figuras 7-12 se presenta la evolución de la tangente de pérdidas con la frecuencia para las seis grasas estudiadas. Los valores correspondientes del módulo plateau, para cada grasa estudiada, se presentan en las Figuras 13-18 en función de la temperatura.

Como comportamientos límites pueden citarse la grasa F, formulada con un espesante de urea de los denominados de última tecnología, donde no se aprecia una región "plateau" nítida, sino que los valores de G' aumentan continuamente con la frecuencia y el mínimo en G'' se encuentra muy desplazado hacia bajas frecuencias (Figura 6); y la grasa E, manufacturada con un aceite sintético, que presenta un mínimo en G'' más acusado que el resto de las grasas (Figura 5).

IV.1.1.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Tal y como puede apreciarse en las Figuras 1-6, en general, un aumento de la temperatura da lugar a un descenso de los valores de G' y G'' . La forma de las curvas es cualitativamente similar, excepto a bajas temperaturas donde se puede apreciar un cambio de pendiente en G' y G'' , sobre todo para el caso de la grasa D. Este hecho implica una modificación relativa de las características viscoelásticas de dicha grasa lubricante. Así, como puede verse en la Figura 10, un aumento de la temperatura produce un aumento significativo de las características elásticas de la grasa, al disminuir $\tan\delta$ a altas frecuencias. Estos resultados confirman que la grasa lubricante D, en particular, y en general todas las grasas estudiadas, no son materiales termorreológicamente simples.

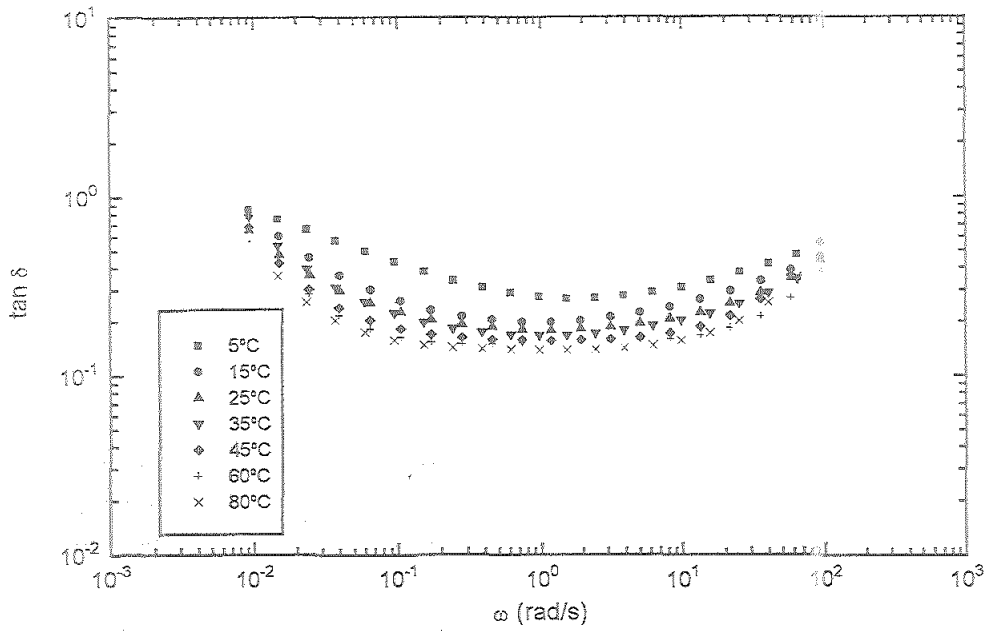


Figura 7. Representación de la tangente de pérdidas para la grasa A en función de la temperatura

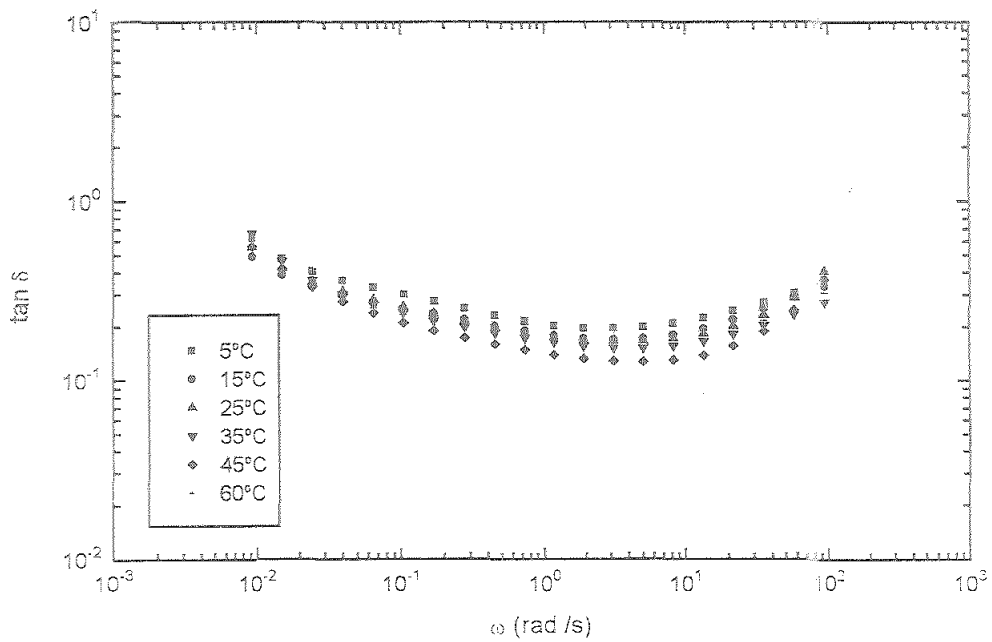


Figura 8. Representación de la tangente de pérdidas para la grasa B en función de la temperatura

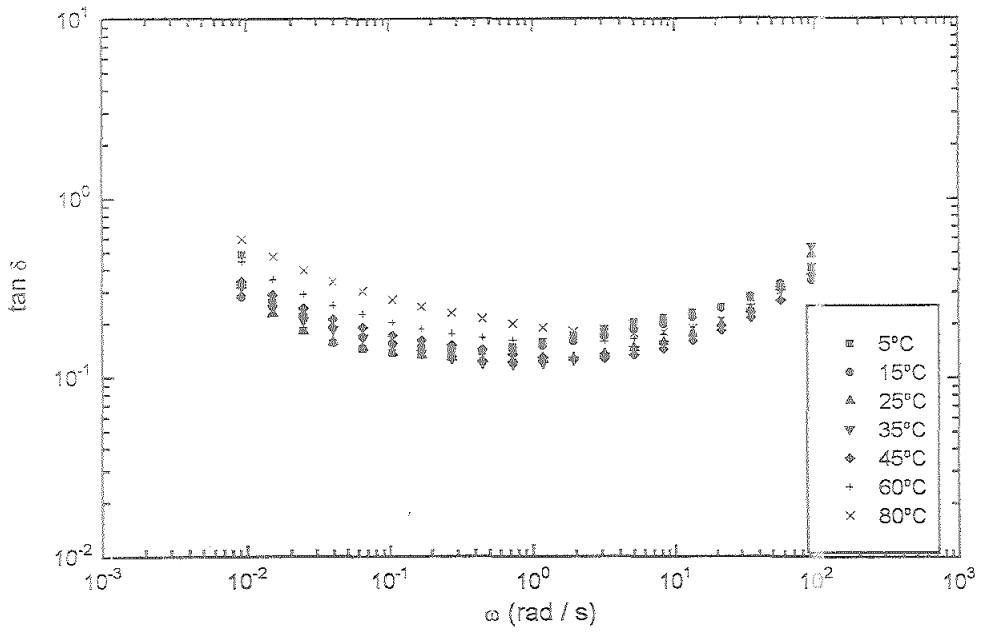


Figura 9. Representación de la tangente de pérdidas para la grasa C en función de la temperatura

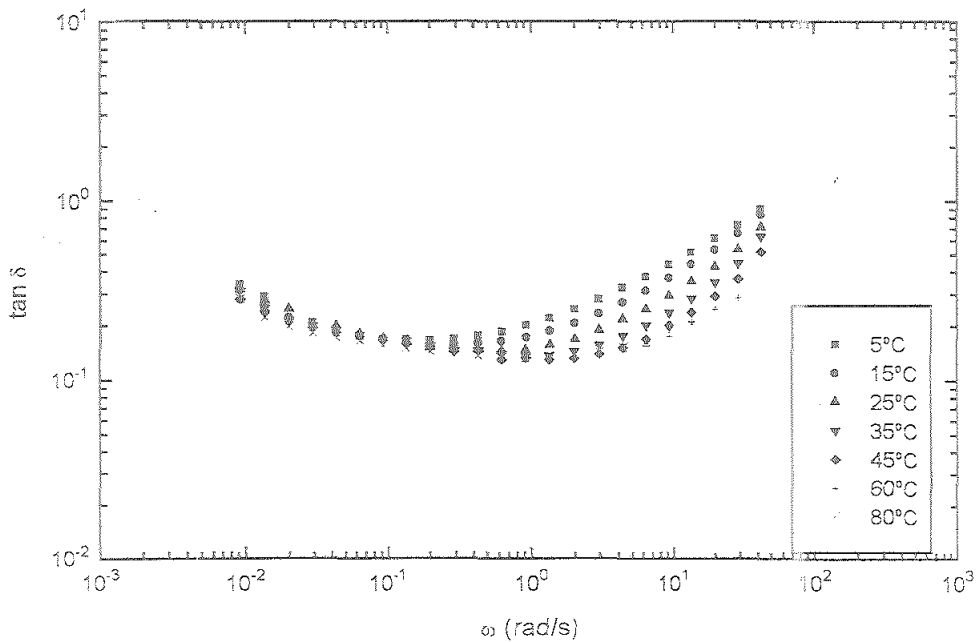


Figura 10. Representación de la tangente de pérdidas para la grasa D en función de la temperatura

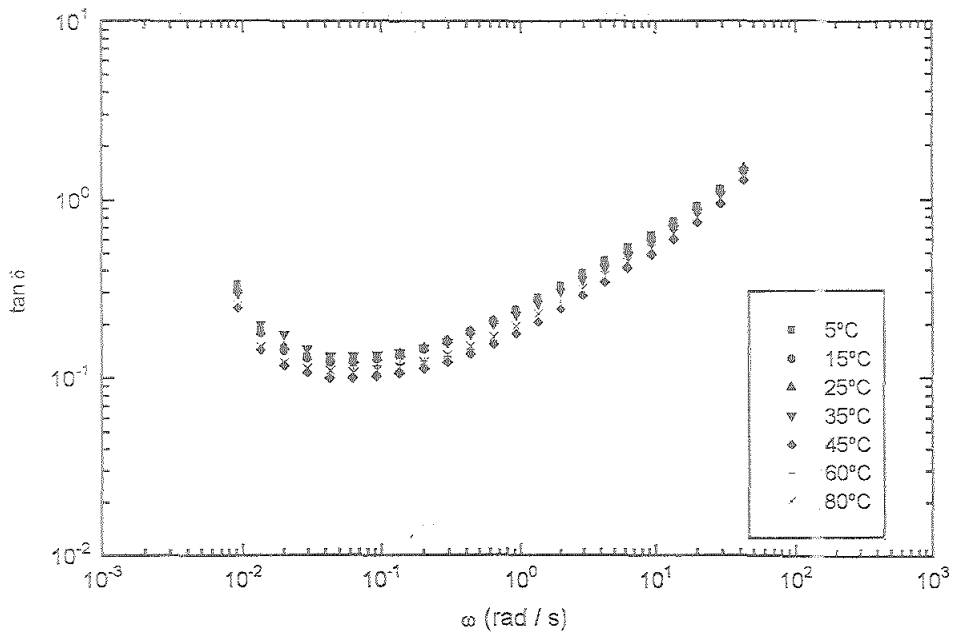


Figura 11. Representación de la tangente de pérdidas para la grasa E en función de la temperatura

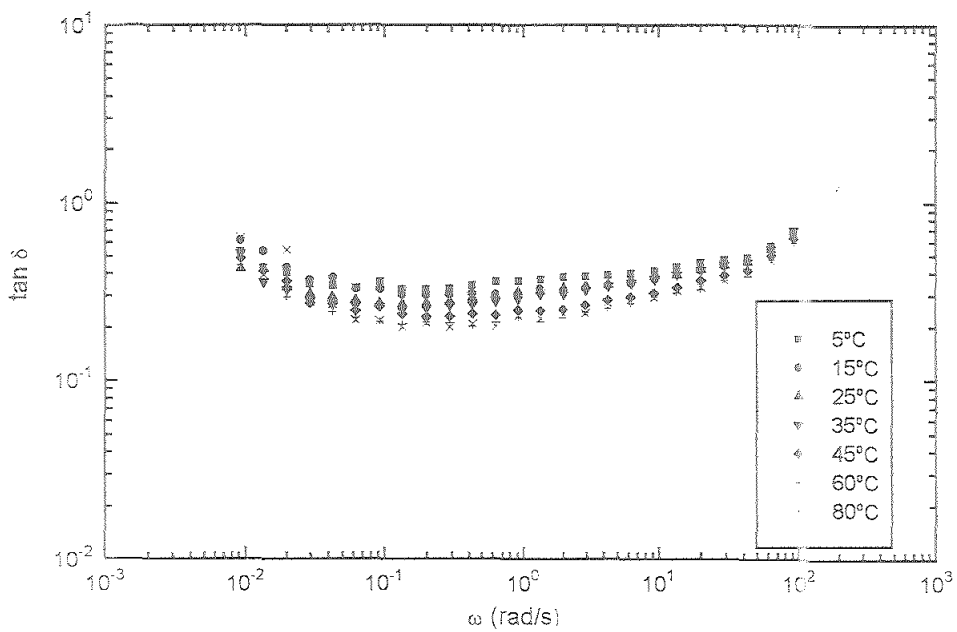


Figura 12. Representación de la tangente de pérdidas para la grasa F en función de la temperatura

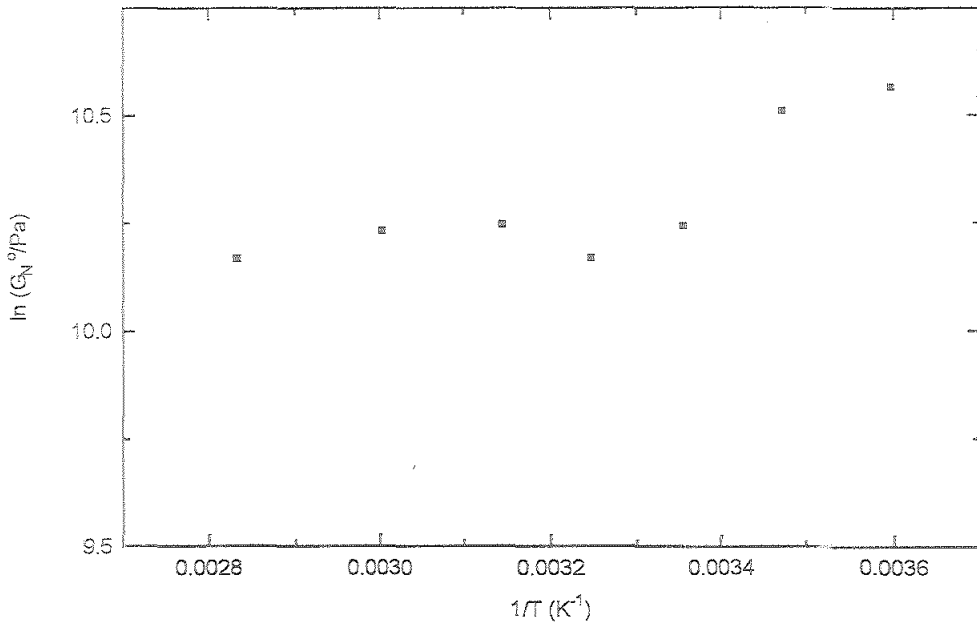


Figura 13. Influencia de la temperatura sobre el módulo "plateau", G_N^0 , para la grasa A

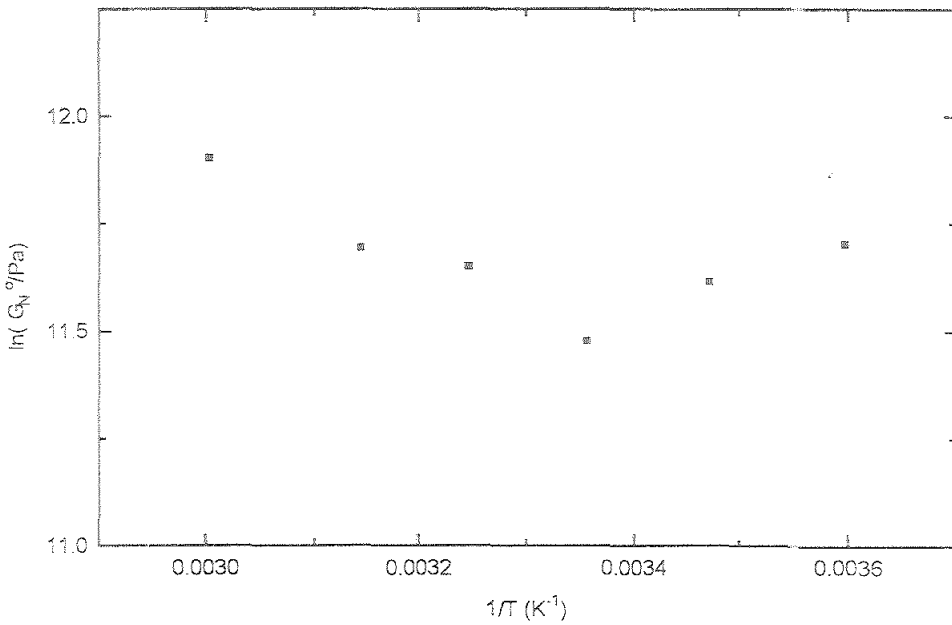


Figura 14. Influencia de la temperatura sobre el módulo "plateau", G_N^0 , para la grasa B

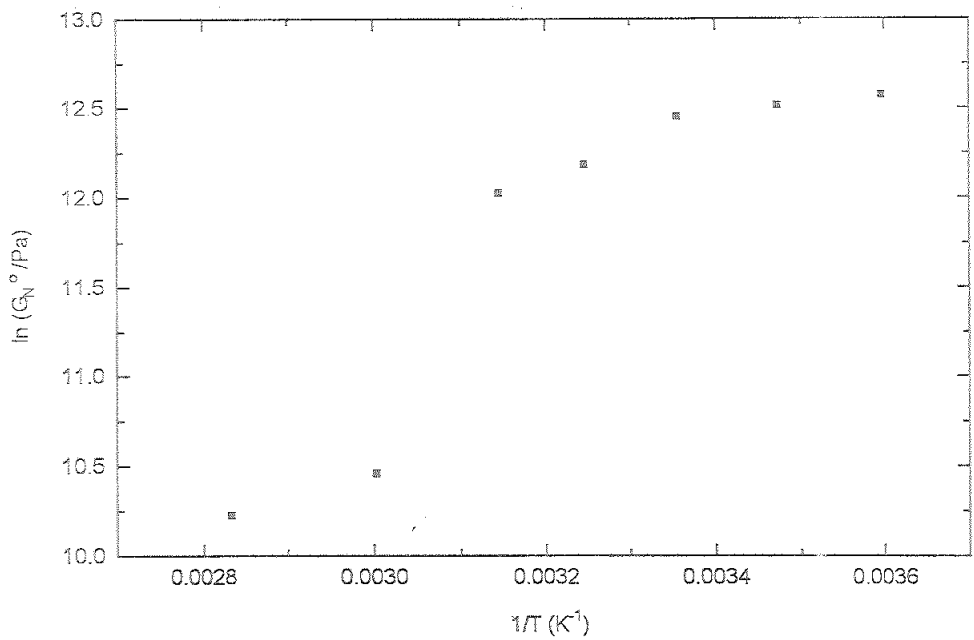


Figura 15. Influencia de la temperatura sobre el módulo "plateau", G_N^0 , para la grasa C

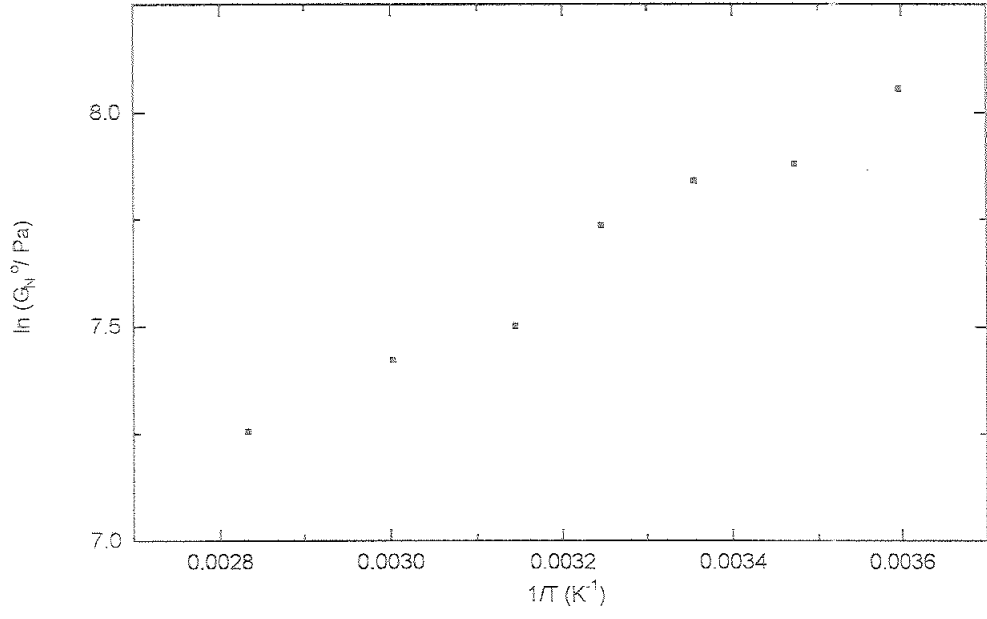


Figura 16. Influencia de la temperatura sobre el módulo "plateau", G_N^0 , para la grasa D

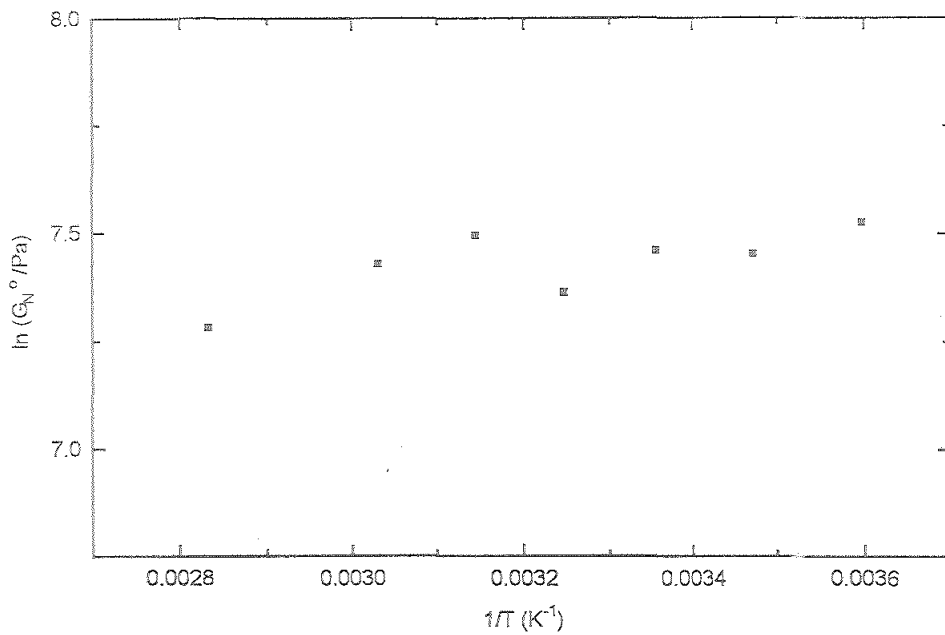


Figura 17. Influencia de la temperatura sobre el módulo "plateau", G_N^0 , para la grasa E

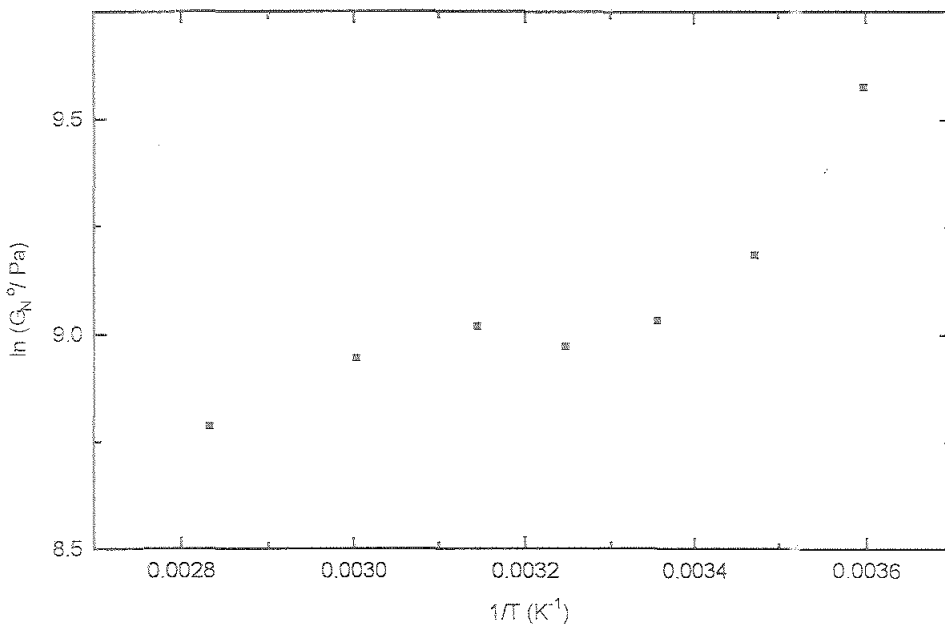


Figura 18. Influencia de la temperatura sobre el módulo "plateau", G_N^0 , para la grasa F

El módulo "plateau", puede también emplearse para establecer la influencia de la temperatura sobre las características viscoelásticas de las grasas lubricantes. Esta influencia puede verse en la Figuras 13-18 donde se representa G_N° frente a la inversa de la temperatura. De la interpretación de estos resultados se deduce que las grasas estudiadas son termorreológicamente muy distintas. Por ejemplo, para la grasa D, existe una desviación en la tendencia de G_N° a una temperatura crítica comprendida entre 35 y 45°C de forma que pueden encontrarse dos zonas diferenciadas, en cada una de las cuales G_N° sigue un comportamiento tipo Arrhenius con la temperatura. Este mismo comportamiento se presenta para la grasa C, pero a una temperatura alrededor de los 45-60°C. En cambio, para las grasas A, E y F, los valores del módulo "plateau" prácticamente permanecen invariables entre 25 y 45°C. Un comportamiento peculiar es el que muestra la grasa B, en donde este cambio de tendencia va incluso asociado a la presencia de un mínimo a una temperatura crítica a partir de la cual G_N° aumenta. En la Figura 2 puede observarse que los valores de las funciones viscoelásticas para esta grasa pasan por un valor mínimo a 25°C.

IV.1.2. ESPECTROS DE RELAJACIÓN

Las funciones viscoelásticas dinámicas se relacionan con los espectros de relajación mediante ecuaciones integrales de Fredholm de primera especie (Groetsch, 1984; Ferry, 1980; Tschoegl, 1989). Puesto que los espectros de relajación no pueden obtenerse directamente por experimentación deben calcularse a partir de los datos experimentales de las funciones viscoelásticas lineales, invirtiendo la ecuación integral correspondiente. Puesto que la resolución de estas ecuaciones es un problema "ill-posed" se han desarrollado métodos aproximados para estimar dicho espectro, aunque de forma más reciente se han usado otros métodos más exactos basados en técnicas de regularización, como el de Tikhonov (Honerkamp y Weese, 1993; Madiedo y Gallegos, 1997) o minimax (Yanovsky y col., 1996).

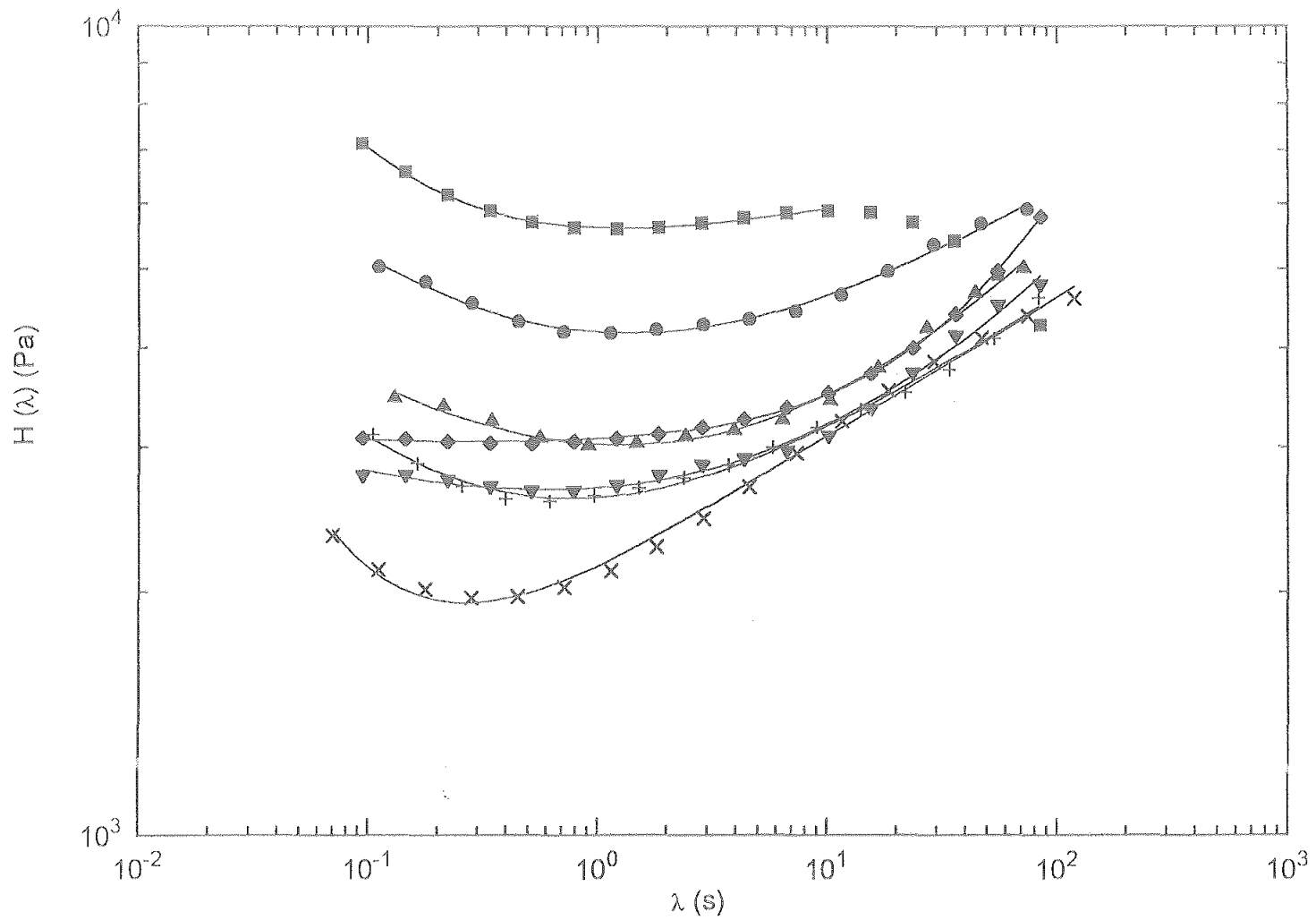


Figura 19. Espectro de relajación para la grasa A: influencia de la temperatura y ajuste del modelo

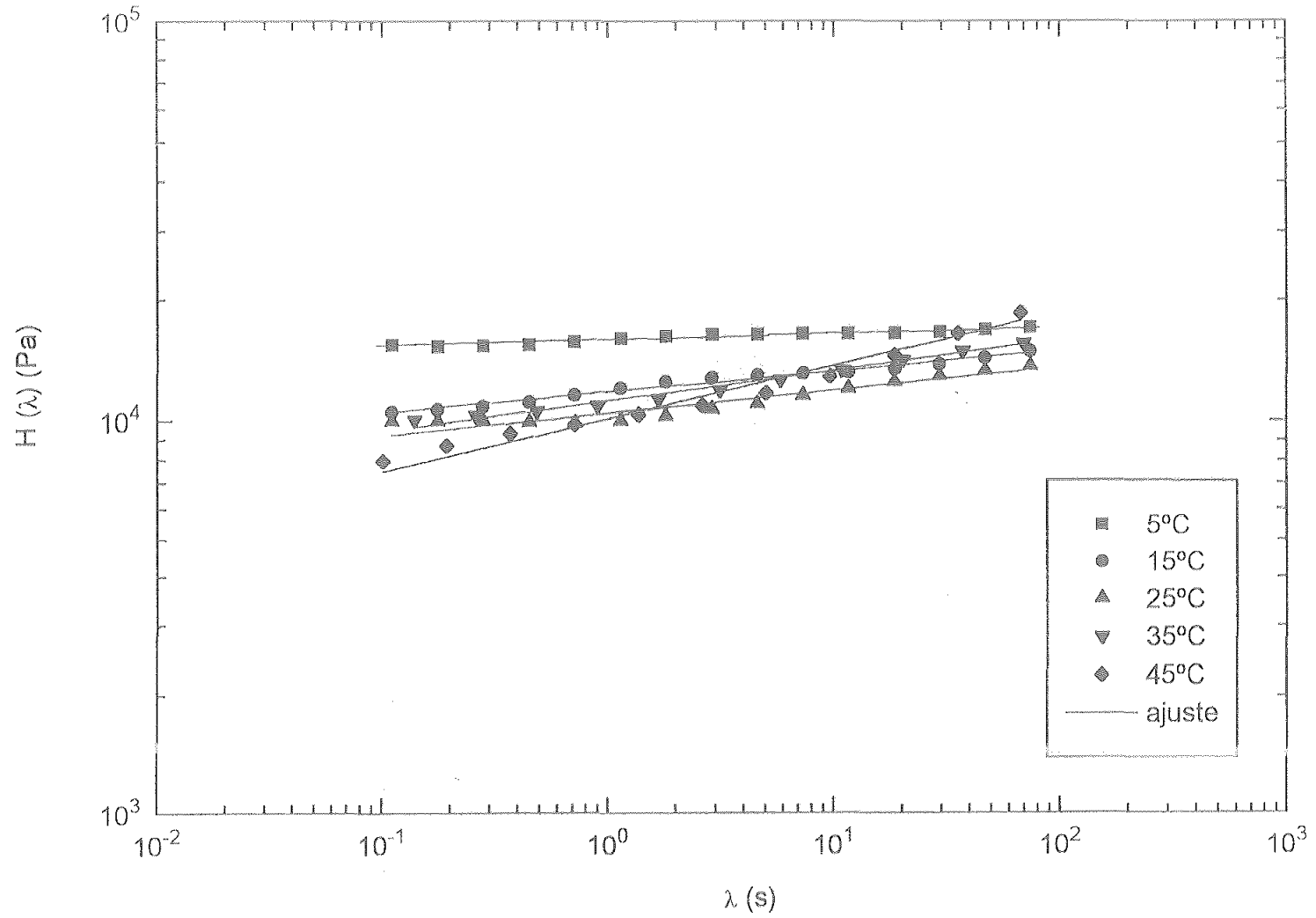


Figura 20. Espectro de relajación para la grasa B: influencia de la temperatura y ajuste del modelo

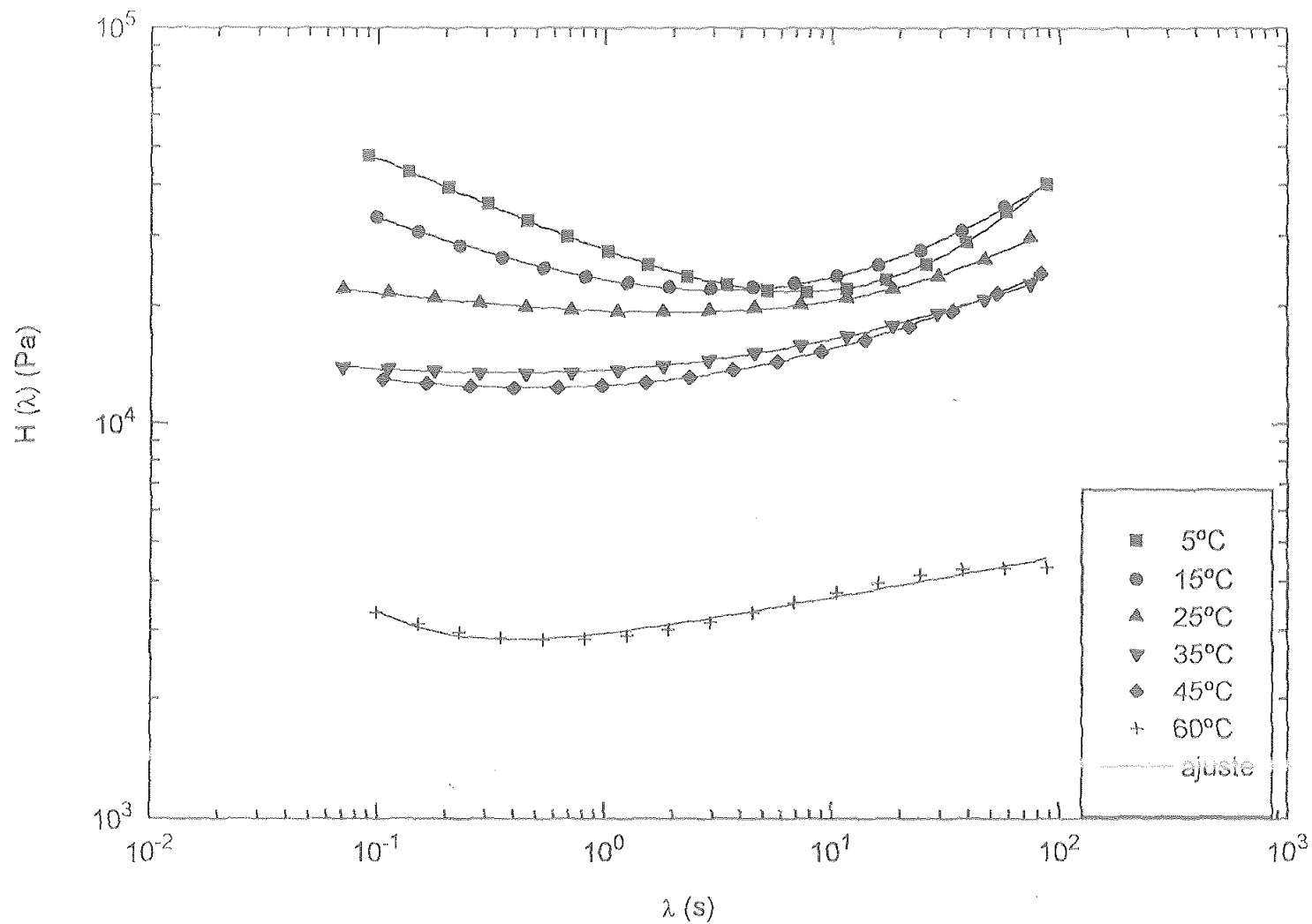


Figura 21. Espectro de relajación para la grasa C: influencia de la temperatura y ajuste del modelo

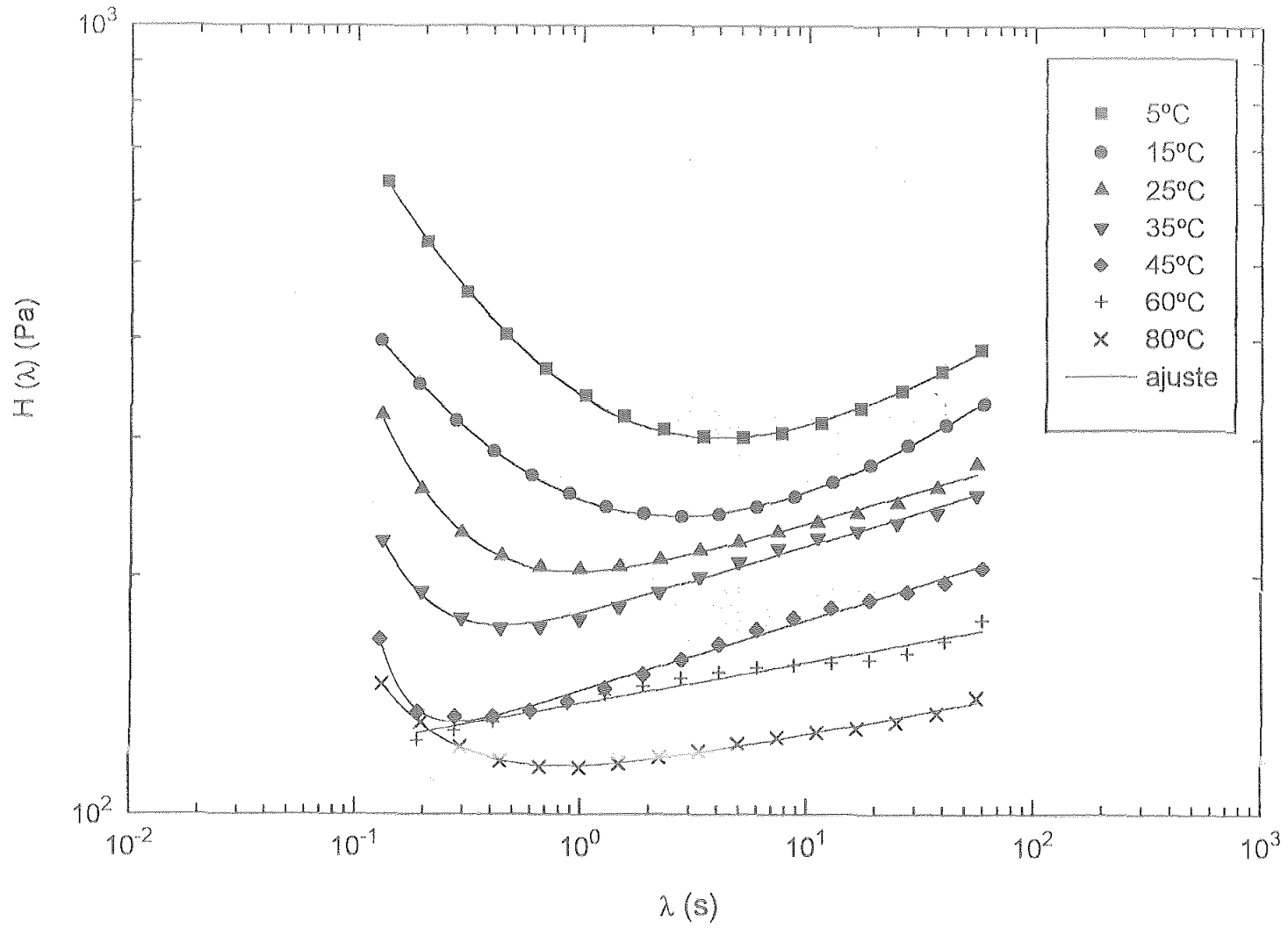


Figura 22. Espectro de relajación para la grasa D: influencia de la temperatura y ajuste del modelo

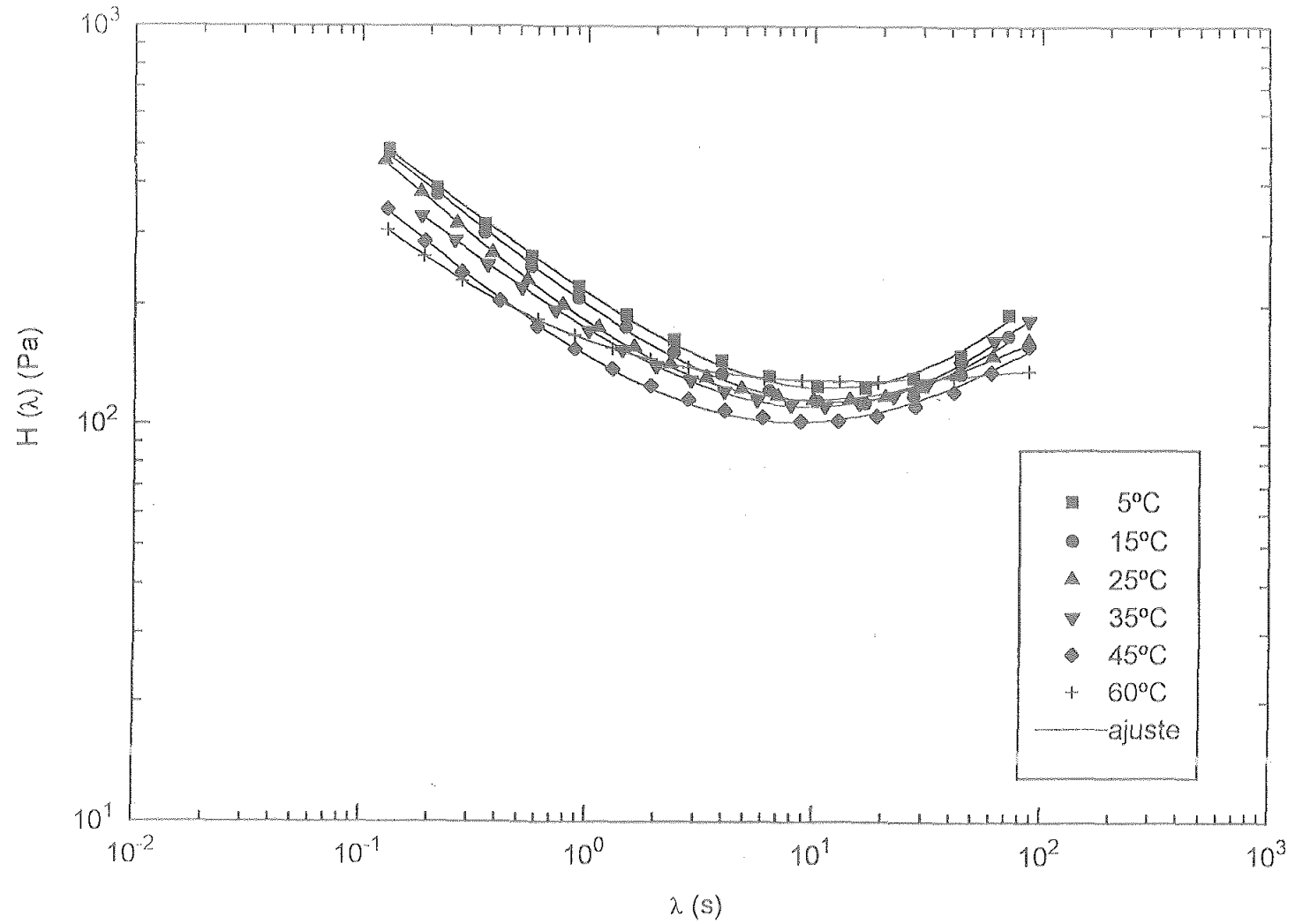


Figura 23. Espectro de relajación para la grasa E: influencia de la temperatura y ajuste del modelo

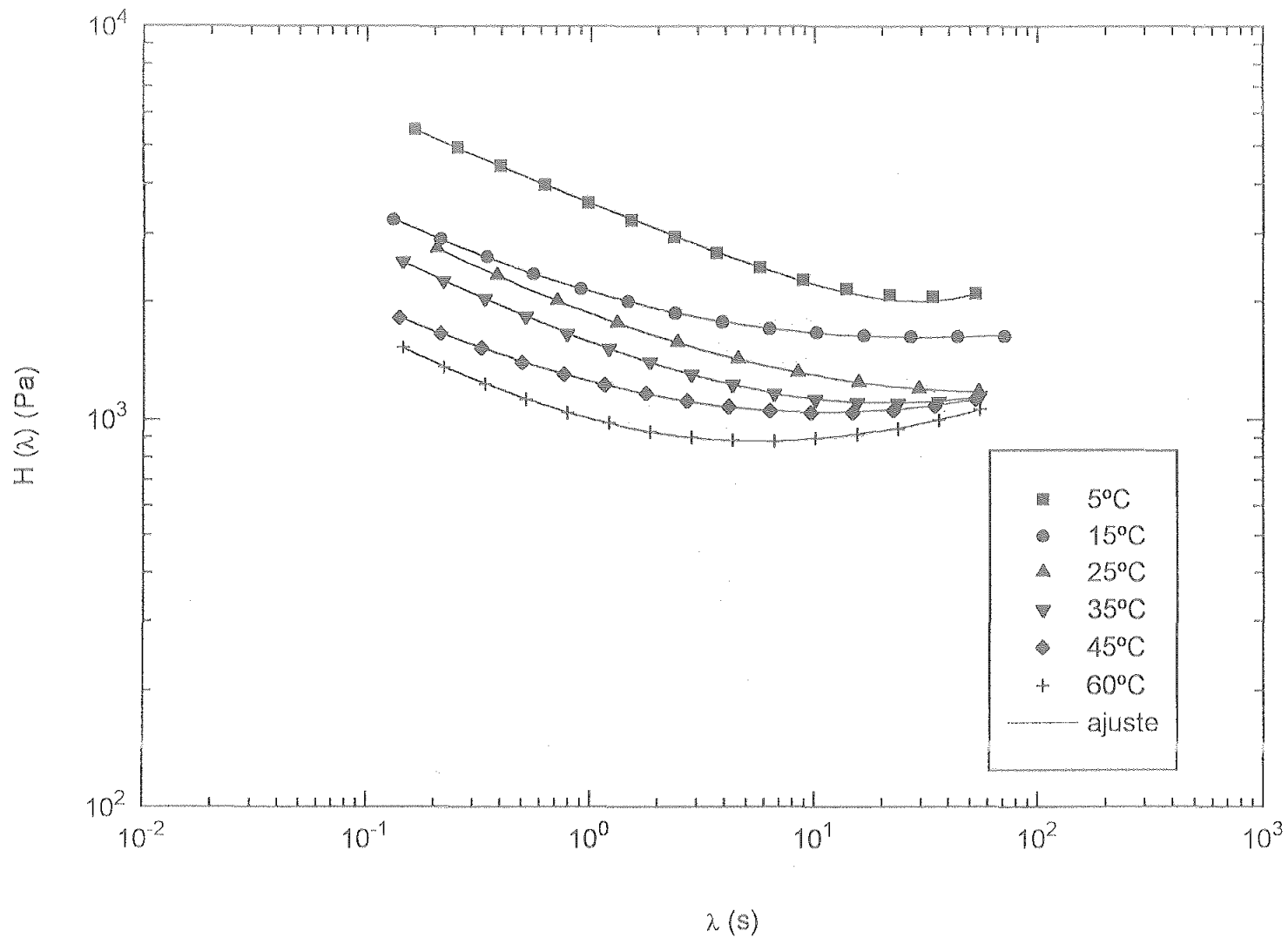


Figura 24. Espectro de relajación para la grasa F: influencia de la temperatura y ajuste del modelo

En el caso de las grasas lubricantes estudiadas puede obtenerse información complementaria, y significativa, del análisis de sus espectros de relajación. Así, en las Figuras 19-24, se presentan los espectros de relajación de las grasas estudiadas en función de la temperatura, obtenidos según la primera aproximación de Tschoegl (Tschoegl, 1989),

$$H(\lambda) = \frac{2}{\pi} \left(G''(\omega) - \frac{dG''(\omega)}{d \ln \omega} \right)_{\omega = \frac{\sqrt{3}}{\lambda}}$$

Del mismo modo se han calculado los espectros continuos de relajación utilizando técnicas de regularización (Tikhonov y Arsein, 1979; Tikhonov y Ibinskij, 1980). De la comparación de ambos métodos (Figura 25) se puede concluir que la primera aproximación de Tschoegl proporciona un cálculo bastante aproximado de $H(\lambda)$.

En la Figura 26 se presenta el recálculo de las funciones viscoelásticas G' y G'' a partir del método de regularización de Tikhonov y se compara con los valores obtenidos experimentalmente, probando así la calidad del ajuste. Dicho recálculo se ha realizado por integración del espectro de relajación, que representa la suma de todos los elementos de un modelo de Maxwell generalizado con infinitos tiempos de relajación (Ferry, 1980):

$$G' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda) \omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda$$

$$G'' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\lambda) \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda$$

Se ha usado una modificación de la ecuación propuesta por Madiedo (Madiedo, 1996) para modelizar los espectros de relajación de las grasas lubricantes.

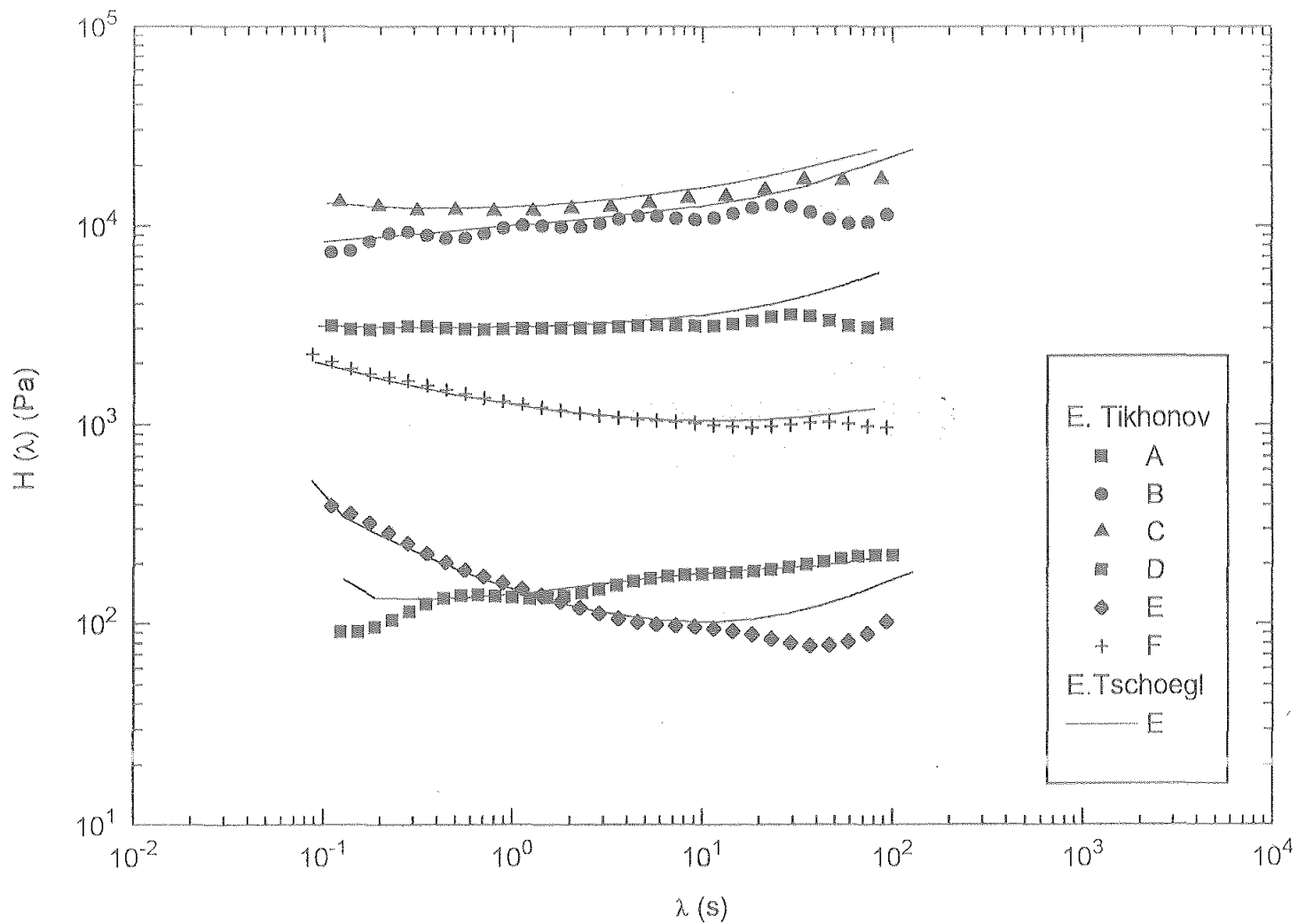


Figura 25. Comparación de los espectros obtenidos para las distintas grasas usando métodos de cálculo diferentes: 1ª aproximación de Tschoegl y el método de regularización de Tikhonov

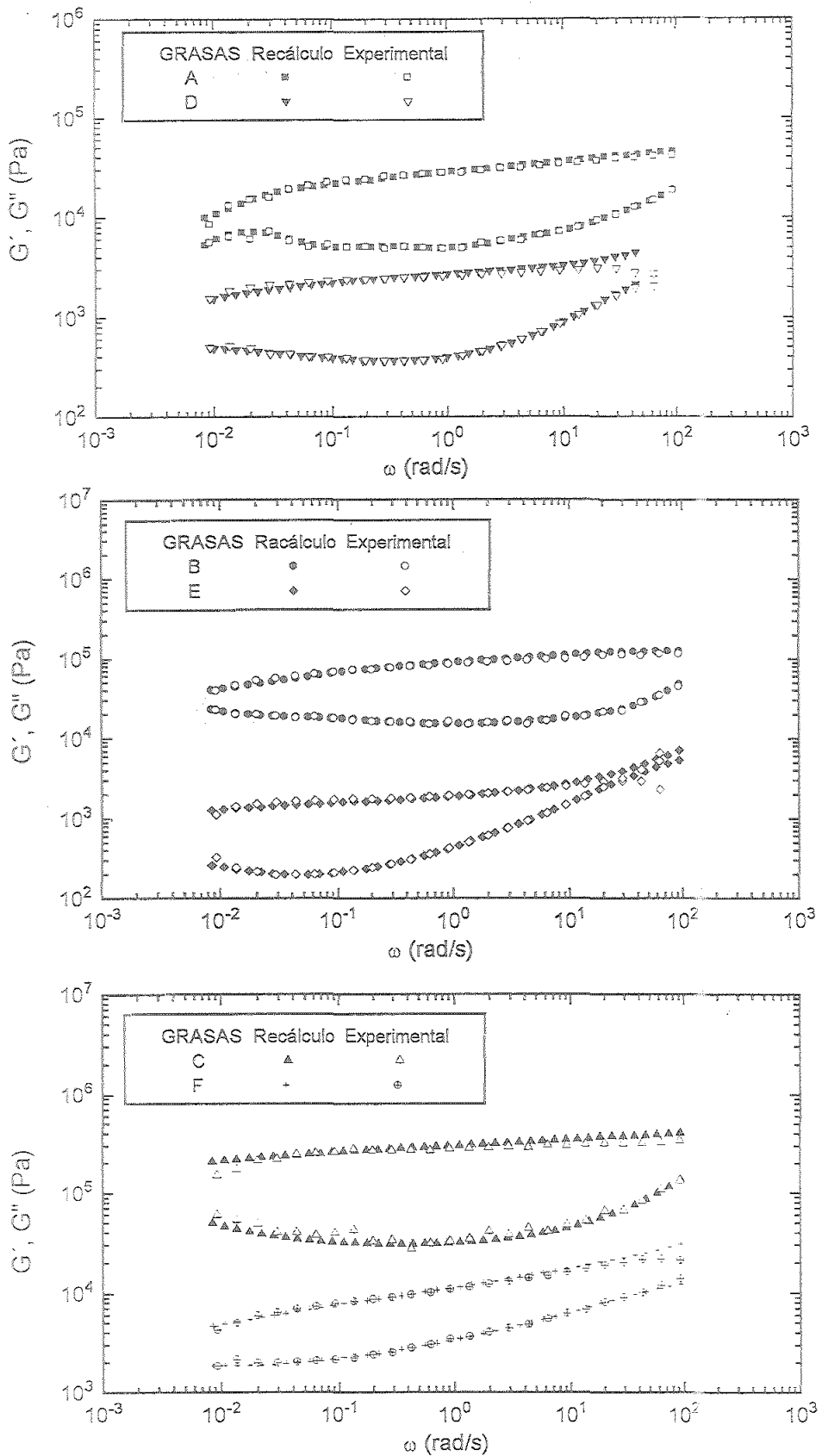


Figura 26. Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para las seis grasas estudiadas, a 25°C: comparación entre valores experimentales y calculados a

$$H(\lambda) = \alpha * \lambda^m + \beta * \lambda^n$$

Esta expresión procede de otra más general que describe el comportamiento de los espectros diferenciando claramente tres zonas. Una primera zona, que aparece a bajos tiempos de relajación, donde el espectro disminuye de forma lineal, hasta alcanzar una segunda zona, a valores intermedios de tiempos de relajación, en la que el espectro o bien permanece prácticamente constante, o bien aumenta de forma lineal con el tiempo de relajación. Finalmente, a partir de un determinado valor del tiempo de relajación denominado tiempo de relajación terminal, el espectro vuelve a disminuir linealmente. En la expresión anterior no se tiene en cuenta este región terminal del espectro que no se ha encontrado en las grasas lubricantes estudiadas. Los parámetros m y n están relacionados con la pendiente de las dos primeras zonas del espectro y las constantes α y β se definen como sigue:

$$\alpha = \frac{H_0 \cdot m}{(m - n) \lambda_0^m}$$

$$\beta = \frac{H_0 \cdot n}{(n - m) \lambda_0^n}$$

El parámetro H_0 viene dado por el valor que toma el espectro en el mínimo que separa la zona correspondiente a la caída inicial de la zona intermedia, o bien por el valor constante que toma el mismo en la zona intermedia si dicho mínimo no existe. El parámetro λ_0 es un tiempo de relajación crítico que indica la separación entre la región de transición y la región de entrelazamientos.

La importancia relativa de cada una de las dos regiones mencionadas, así como la influencia de la temperatura en los distintos espectros es muy diferente según la grasa estudiada, si bien los valores de $H(\lambda)$ en general, tienden a disminuir al aumentar la temperatura. En las tablas IV.1-IV.6 se presentan los valores de los parámetros correspondientes al ajuste de los distintos espectros de relajación al modelo indicado.

Como comportamiento generalizado puede observarse que el tiempo de relajación característico para el comienzo de la región de entrelazamientos disminuye con el aumento de temperatura. En cambio, la evolución con la temperatura de los valores de las pendientes de ambas regiones de espectro son claramente dependientes del tipo de grasa estudiada.

Así, la grasa A presenta un aumento continuo de la pendiente "n" hasta una temperatura de 45°C, situación que coincide con un cambio en la tendencia del módulo "plateau" con la temperatura. Este cambio también coincide con un mínimo en la pendiente de la región de transición del espectro.

En el caso de la grasa B sólo aparece la región "plateau" del espectro, por lo que la ecuación usada se reduce a una potencial simple. La pendiente de esta región aumenta continuamente, lo que presenta un cierto paralelismo con el aumento del módulo "plateau" a partir de 35°C.

Las grasas C y D presentan una evolución similar con la temperatura. Así, la región de transición del espectro presenta una extensión muy reducida dentro del intervalo de tiempo de relajación disponible, sobre todo a altas temperaturas, y la pendiente de la región "plateau" disminuye continuamente al elevarse aquella.

La grasa E es la que presenta una menor dependencia de la temperatura en todos sus parámetros (λ_0 , H_0 , m y n). Tan solo parece haber un descenso de la pendiente de la región "plateau" a altas temperaturas.

Como se ha mencionado previamente, la grasa F que contiene un espesante de urea, muestra un comportamiento distinto al resto de las grasas estudiadas. Así, puede observarse (figura 24) que prácticamente no existe una zona plateau en $H(\lambda)$, siendo por

tanto los valores de λ_0 muy elevados en relación a los demás. En cambio la pendiente de la región de transición “m” no se encuentra afectada por la temperatura (tabla IV.6).

Tabla IV.1. Influencia de la temperatura en los parámetros del ajuste del espectro de relajación para la grasa A.

Temperatura (°C)	λ_0 (s)	H_0 (Pa)	m	n
5	1,24	$5,6 \cdot 10^3$	-0,73	0,06
15	1,45	$4,2 \cdot 10^3$	-0,32	0,18
25	1,22	$3,0 \cdot 10^3$	-0,21	0,31
35	0,51	$2,7 \cdot 10^3$	-0,1	0,37
45	0,26	$3,0 \cdot 10^3$	-0,01	0,74
60	0,73	$2,6 \cdot 10^3$	-0,4	0,2
80	0,26	$1,9 \cdot 10^3$	-0,96	0,17

Tabla IV.2. Influencia de la temperatura en los parámetros del ajuste del espectro de relajación para la grasa B

Temperatura (°C)	H_0 (Pa)	n
5	$1,6 \cdot 10^4$	0,01
15	$1,2 \cdot 10^4$	0,05
25	$1,0 \cdot 10^4$	0,06
35	$1,1 \cdot 10^4$	0,07
45	$1,0 \cdot 10^4$	0,13

Tabla IV.3. Influencia de la temperatura en los parámetros del ajuste del espectro de relajación para la grasa C.

Temperatura (°C)	λ_0 (s)	H_0 (Pa)	m	n
5	7,15	$2,2 \cdot 10^4$	-0,25	0,68
15	3,18	$2,2 \cdot 10^4$	-0,22	0,46
25	1,91	$1,9 \cdot 10^4$	-0,07	0,55
35	0,36	$1,3 \cdot 10^4$	-0,11	0,29
45	0,51	$1,2 \cdot 10^4$	-0,13	0,34
60	0,41	$2,8 \cdot 10^4$	-1,08	0,11

Tabla IV.4. Influencia de la temperatura en los parámetros del ajuste del espectro de relajación para la grasa D.

Temperatura (°C)	λ_0 (s)	H_0 (Pa)	m	n
5	4,33	$3,0 \cdot 10^2$	-0,58	0,18
15	2,71	$2,4 \cdot 10^2$	-0,49	0,20
25	0,97	$2,0 \cdot 10^2$	-1,3	0,08
35	0,45	$1,7 \cdot 10^2$	-1,87	0,08
45	0,27	$1,3 \cdot 10^2$	-3,5	0,08
60	0,17	$1,3 \cdot 10^2$	-12,4	0,05
80	0,82	$1,1 \cdot 10^2$	-1,23	0,05

Tabla IV.5. Influencia de la temperatura en los parámetros del ajuste del espectro de relajación para la grasa E.

Temperatura(°C)	λ_0 (s)	H_0 (Pa)	m	n
5	11,52	$1,2 \cdot 10^2$	-0,42	0,58
15	11,65	$1,1 \cdot 10^2$	-0,45	0,52
25	9,84	$1,1 \cdot 10^2$	-0,51	0,34
35	9,67	$1,1 \cdot 10^2$	-0,41	0,54
45	8,17	$1,0 \cdot 10^2$	-0,47	0,39
60	12,95	$1,3 \cdot 10^2$	-0,55	0,09

Tabla IV.6. Influencia de la temperatura en los parámetros del ajuste del espectro de relajación para la grasa F.

Temperatura (°C)	λ_0 (s)	H_0 (Pa)	m	n
5	31,80	$2,0 \cdot 10^3$	-0,24	0,7
15	30,92	$1,6 \cdot 10^3$	-0,35	0,11
25	81,8	$1,1 \cdot 10^3$	-0,34	0,12
35	21,03	$1,1 \cdot 10^3$	-0,31	0,27
45	11,92	$1,0 \cdot 10^3$	-0,29	0,21
60	5,78	$8,8 \cdot 10^2$	-0,35	0,23

IV.2. ESTUDIO DEL FLUJO VISCOSO

Como se refleja en las Figuras 27-32, el comportamiento viscoso de las distintas grasas estudiadas es muy similar. Así, la variación que presenta la viscosidad frente a la velocidad de cizalla corresponde con el comportamiento clásico de un fluido estructurado, presentando una tendencia a alcanzar una viscosidad límite, η_0 , a muy bajas velocidades de cizalla, seguido de un descenso prácticamente potencial de viscosidad ("shear-thinning"), con una ligera tendencia a una viscosidad límite, η_∞ , a altas velocidades de cizalla para las grasas D y E (Figuras 30 y 31). Dicha tendencia puede observarse también, de forma generalizada para las grasas estudiadas, cuando se representa la evolución de la componente viscosa de la viscosidad compleja (η') con la frecuencia. Dependiendo de la grasa estudiada las diferencias entre ambas curvas de viscosidad son más o menos acusadas. Así, la grasa D (Figura 30) presenta valores prácticamente idénticos de ambas viscosidades en casi la totalidad del intervalo de frecuencias y velocidades de cizalla estudiado. Sin embargo, los valores de ambas funciones son claramente distintos para las grasas A y B (Figuras 27 y 28). No obstante, a medida que aumenta la velocidad de cizalla las diferencias entre los valores de η y η' son cada vez más importantes, debido a la ya citada tendencia a la aparición de un valor de viscosidad límite a altos valores de la frecuencia en η' . En las mismas Figuras se presenta la evolución de la viscosidad compleja con la frecuencia, siendo ésta distinta de la que presentan las curvas de flujo en estado estacionario, por lo que la regla de Cox-Merz (Cox-Merz, 1958) no se cumple:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta(\omega) \Big|_{\omega=\dot{\gamma}}$$

Este resultado es típico de los fluidos altamente estructurados.

El modelo de Carreau (Barnes y col., 1989) describe de manera satisfactoria el flujo viscoso de las grasas lubricantes:

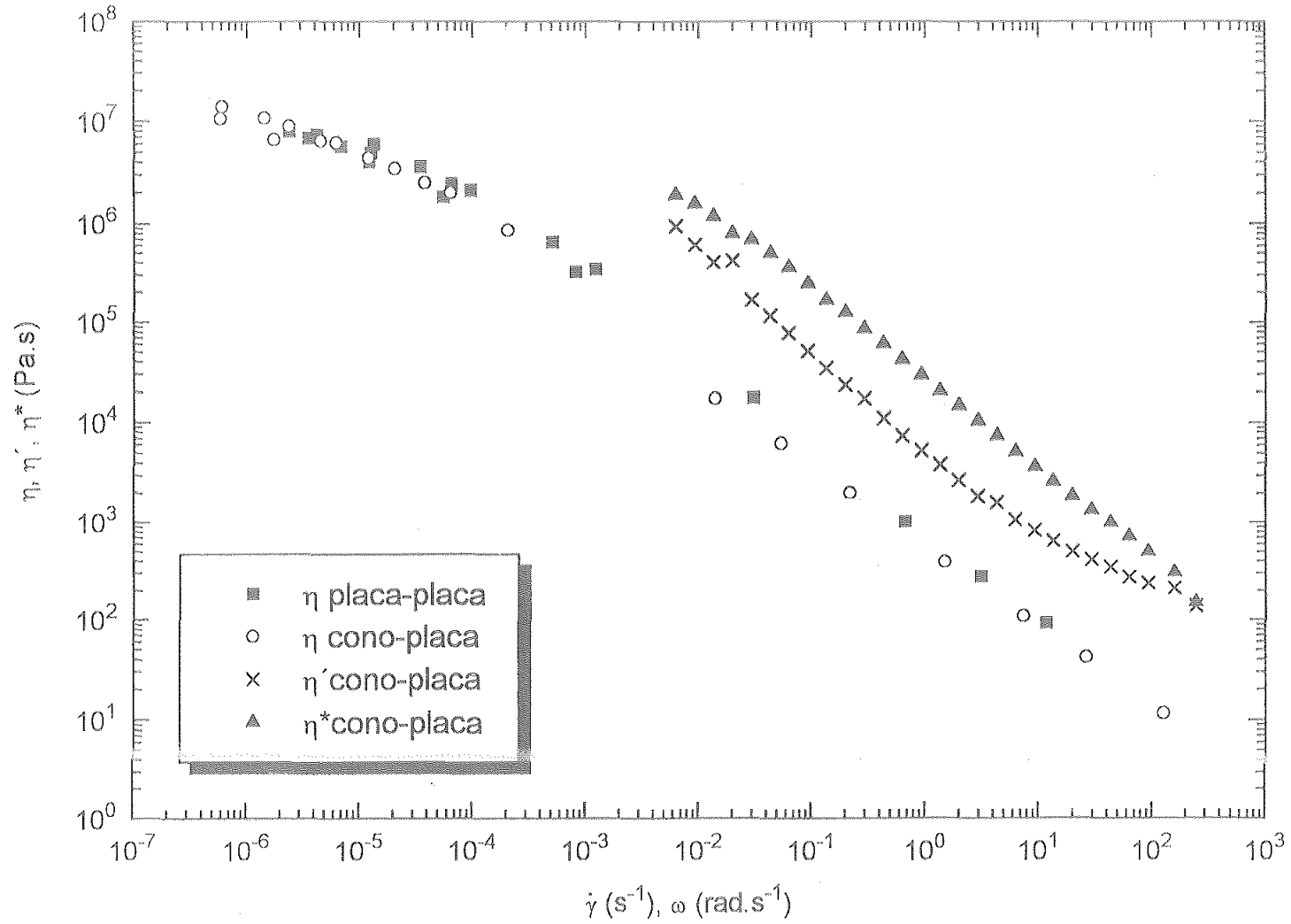


Figura 27. Comparación de las curvas de viscosidad realizadas con distintos sistemas sensores en ensayos de estado estacionario, así como las viscosidades compleja y dinámica obtenidas de ensayos oscilatorios para la grasa A a 25°C.

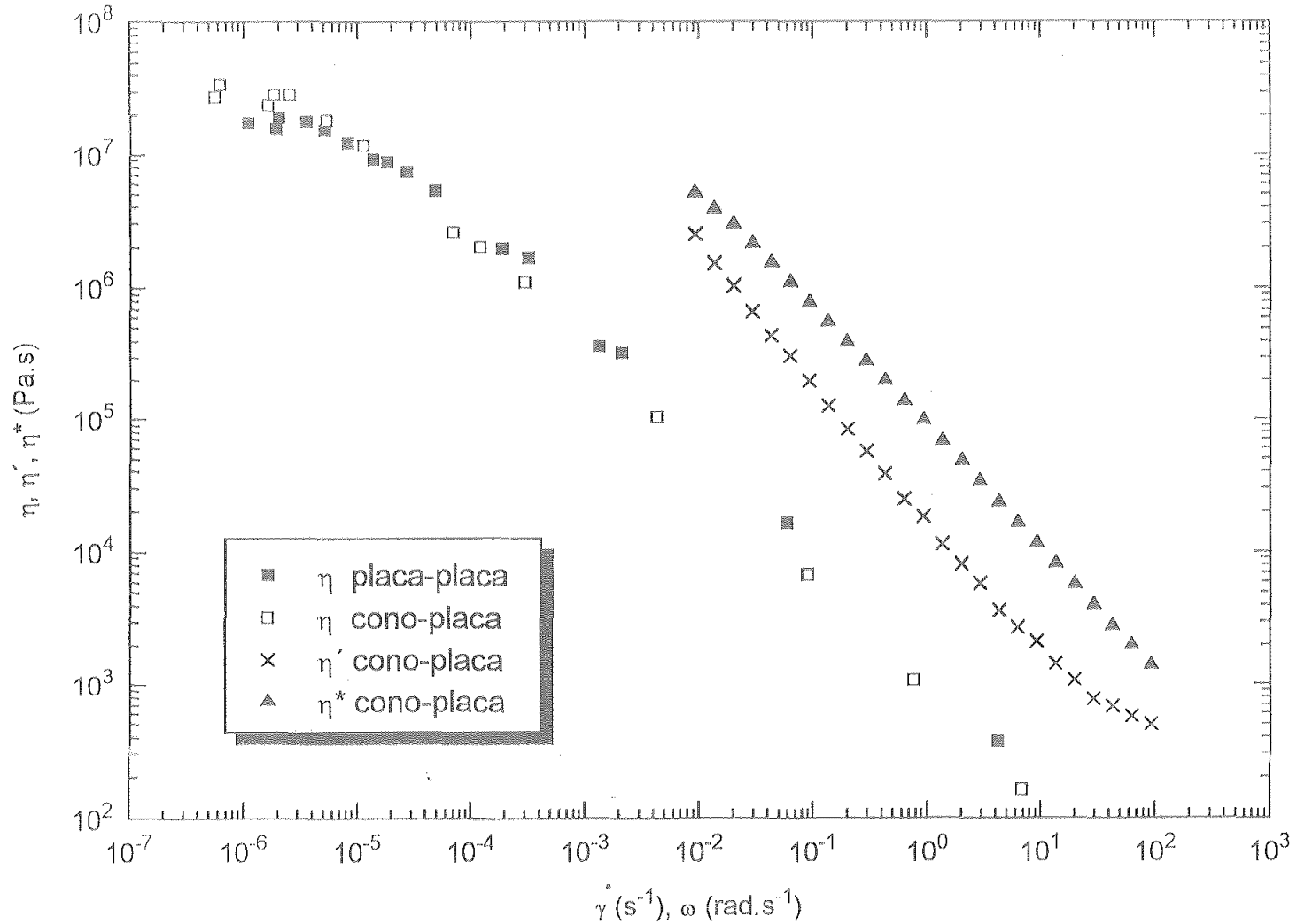


Figura 28. Comparación de las curvas de viscosidad realizadas con distintos sistemas sensores en ensayos de estado estacionario, así como las viscosidades compleja y dinámica obtenidas de ensayos oscilatorios para la grasa B a 25°C.

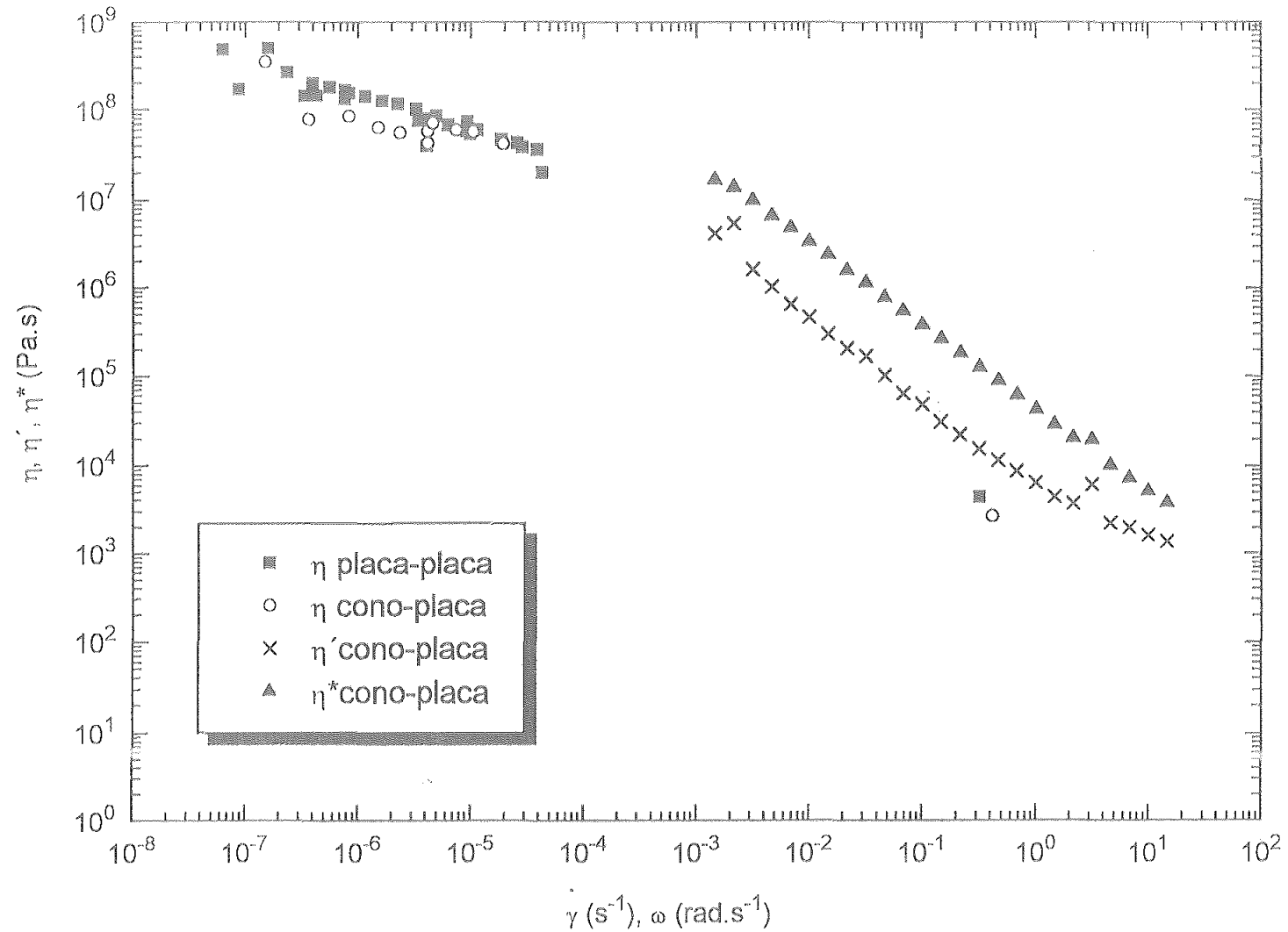


Figura 29. Comparación de las curvas de viscosidad realizadas con distintos sistemas sensores en ensayos de estado estacionario, así como las viscosidades compleja y dinámica obtenidas de ensayos oscilatorios para la grasa C a 25°C.

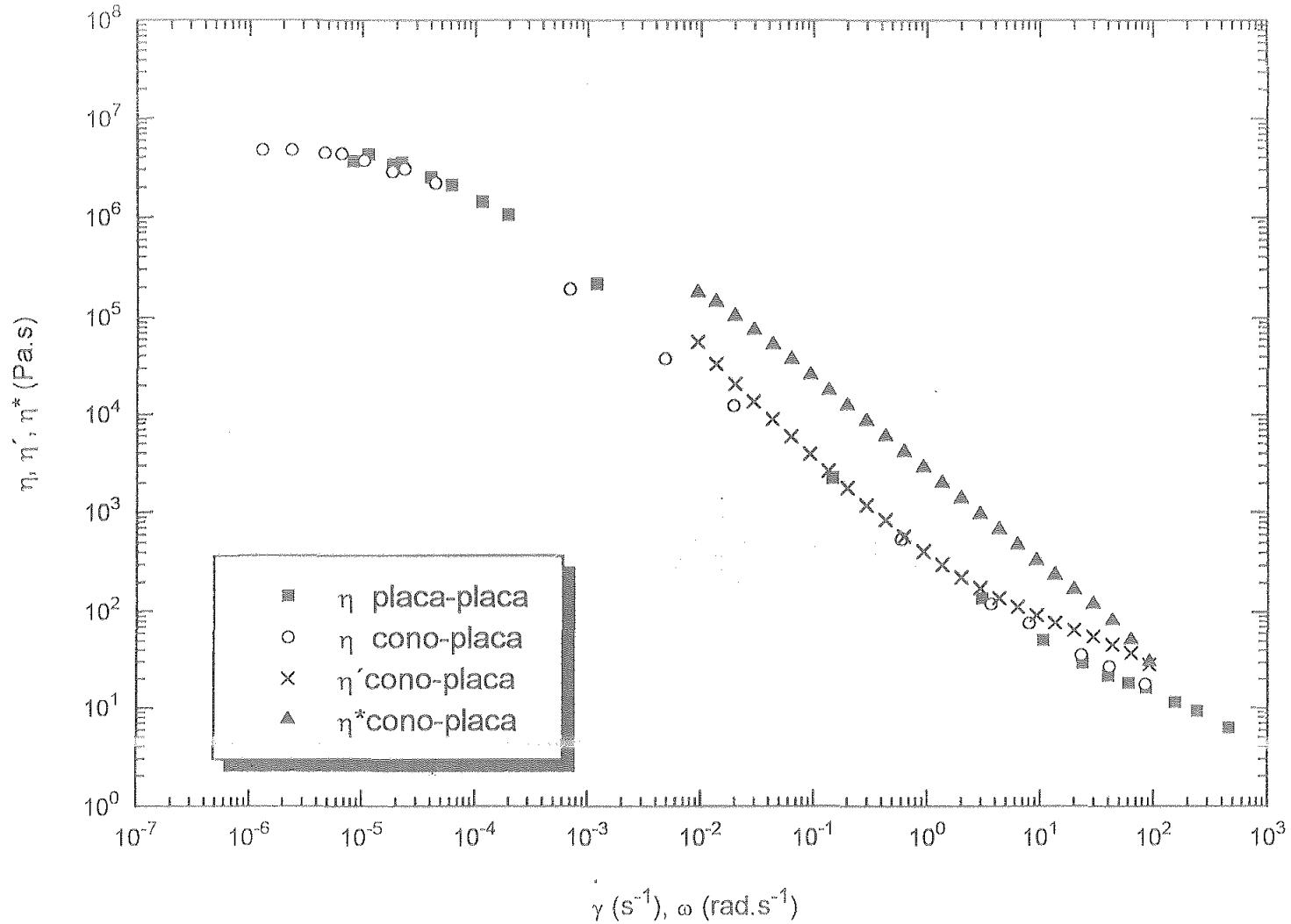


Figura 30. Comparación de las curvas de viscosidad realizadas con distintos sistemas sensores en ensayos de estado estacionario, así como las viscosidades compleja y dinámica obtenidas de ensayos oscilatorios para la grasa D a 25°C.

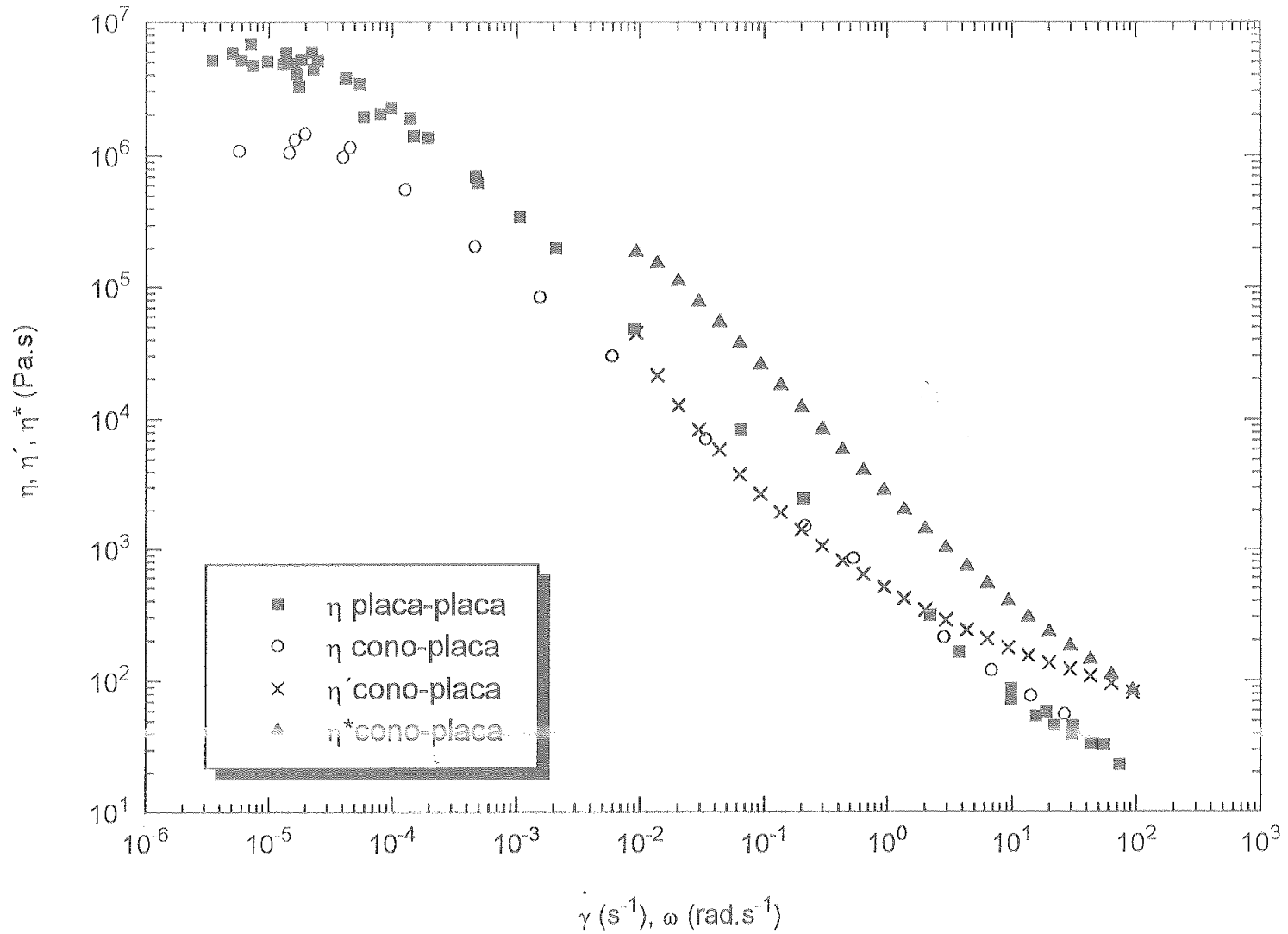


Figura 31. Comparación de las curvas de viscosidad realizadas con distintos sistemas sensores en ensayos de estado estacionario, así como las viscosidades compleja y dinámica obtenidas de ensayos oscilatorios para la grasa E a 25°C.

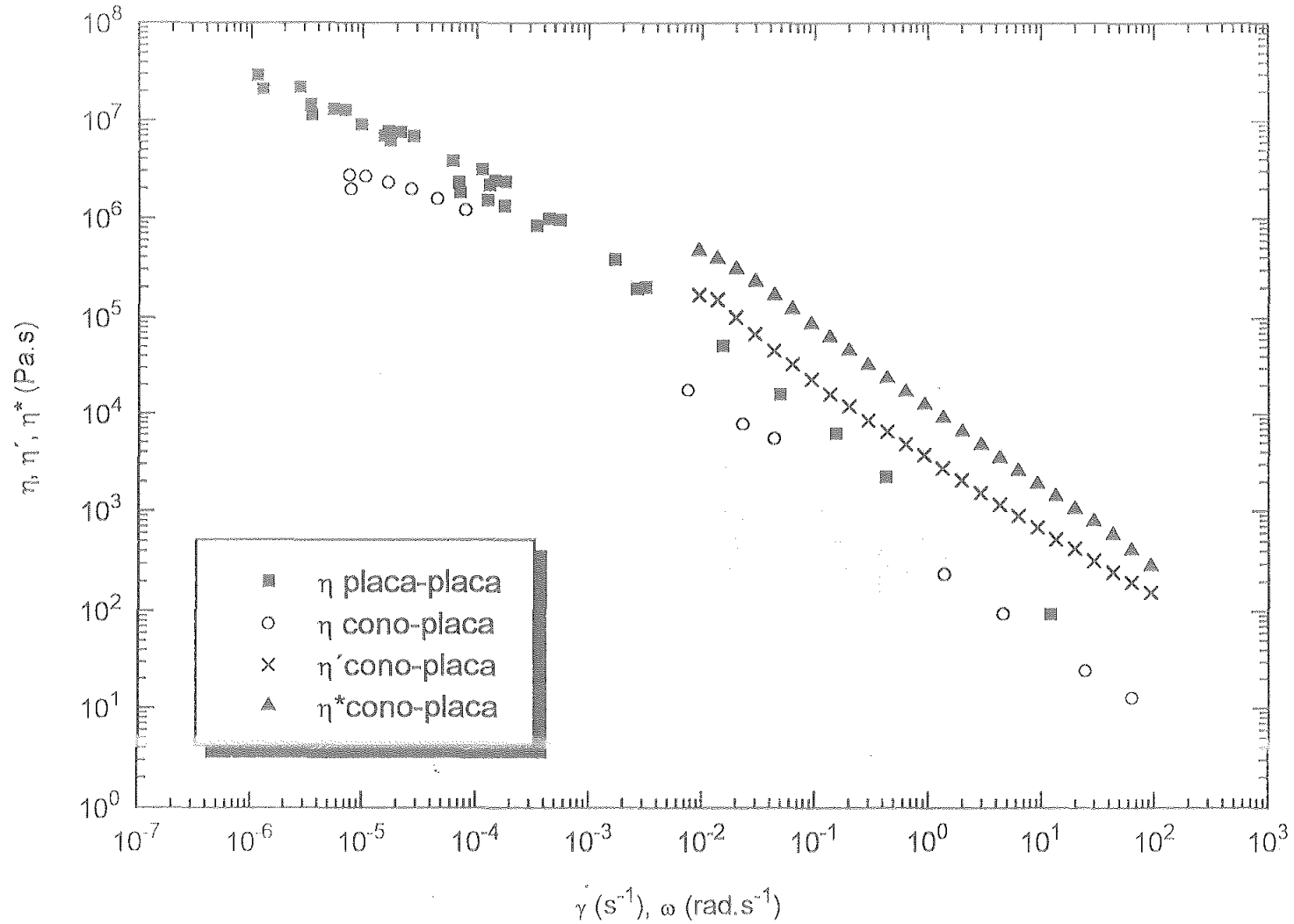


Figura 32. Comparación de las curvas de viscosidad realizadas con distintos sistemas sensores en ensayos de estado estacionario, así como las viscosidades compleja y dinámica obtenidas de ensayos oscilatorios para la grasa F a 25°C.

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^2\right)^s}$$

donde $\dot{\gamma}_c$ es la velocidad crítica a la que aparece el descenso de viscosidad y "s" es un parámetro relacionado con la pendiente de la zona potencial. Todas las grasas estudiadas se adaptan satisfactoriamente al modelo descrito (Figuras 33-37), excepto la grasa C, dado que los escasos puntos experimentales obtenidos a altas y medias velocidades de cizalla no permiten un buen ajuste al modelo de Carreau.

En la tabla IV.7 se presentan los valores de los parámetros obtenidos del ajuste del modelo a las distintas curvas experimentales. De la observación de dichos parámetros se puede concluir que de manera general el valor de la pendiente asociada a la zona potencial presenta un valor similar para todas las grasas, lo que indica una cinética de destrucción estructural muy parecida. Valores cercanos a 0.4 han sido encontrados con sistemas altamente estructurados de muy distinta naturaleza (suspensiones floculadas, emulsiones floculadas, etc.).

Uno de los principales problemas que aparece durante el flujo de sistemas coloidales, es la presencia de deslizamiento en las paredes del sistema sensor (Barnes, 1995). Este efecto ha sido ya detectado en grasas lubricantes por Froishteter y col. (1989), El Kissi y Piau (1990) y Mas y Magnin (1994), y es de una gran importancia ya que distorsiona la interpretación de un ensayo reológico desde un punto de vista cuantitativo.

El deslizamiento en las paredes de un sistema sensor de viscosidad está relacionado con las propiedades superficiales de las grasas y del sistema de medida. Uno de los posibles motivos que pueden explicar el deslizamiento, es la separación de fases en sustancias coloidales bifásicas, como es el caso de las grasas lubricantes (Groszek, 1959; Zakin, 1961). o bien, la formación de una fina capa de composición distinta al resto de la

muestra cerca de la superficie del sistema de medida o de las conducciones a través de las cuales se bombea la grasa lubricante (Mas y Magnin, 1994).

Tabla IV.7. Parámetros del modelo de Carreau para el ajuste de las curvas de viscosidad para las grasas A, B, D, E y F a 25°C.

GRASA	Tipo de Sensor	η_0	η_∞	s	$\dot{\gamma}_c$
A	liso	$1,1 \cdot 10^7$	-	0,39	$3,8 \cdot 10^{-6}$
	rugoso	$0,6 \cdot 10^7$	-	0,42	$20 \cdot 10^{-6}$
B	liso	$3,0 \cdot 10^7$	-	0,41	$3,4 \cdot 10^{-6}$
	rugoso	$1,7 \cdot 10^7$	-	0,39	$8,6 \cdot 10^{-6}$
D	liso	$5,2 \cdot 10^6$	12	0,42	$1 \cdot 10^{-5}$
	rugoso	$4,2 \cdot 10^6$	5	0,45	$4 \cdot 10^{-5}$
E	liso	$1,1 \cdot 10^6$	11	0,39	$6 \cdot 10^{-5}$
	rugoso	$5,3 \cdot 10^6$	12	0,45	$4 \cdot 10^{-5}$
F	liso	$2,7 \cdot 10^7$	-	0,42	$3 \cdot 10^{-5}$
	rugoso	$1,6 \cdot 10^7$	-	0,37	$6,7 \cdot 10^{-6}$

Cuando se aplica una velocidad de cizalla relativamente baja sobre la muestra el sensor mide una viscosidad menor debido a la menor viscosidad de la capa adyacente a éste. Sin embargo, a altas velocidades de cizalla no se manifiesta este fenómeno, debido a procesos de reordenación estructural en el seno de la grasa por efectos de altos gradientes de cizalla.

Una forma importante de eliminar el efecto del deslizamiento es usar sistemas sensores de superficies rugosas (Bramhall y Hutton, 1960; Mas y Magnin, 1994). Como puede observarse en las Figuras 27-32, las curvas de flujo medidas con un sistema sensor de paredes lisas se encuentran ligeramente por debajo de aquellas medidas con superficies rugosas, fundamentalmente a velocidades de cizalla algo superiores a la

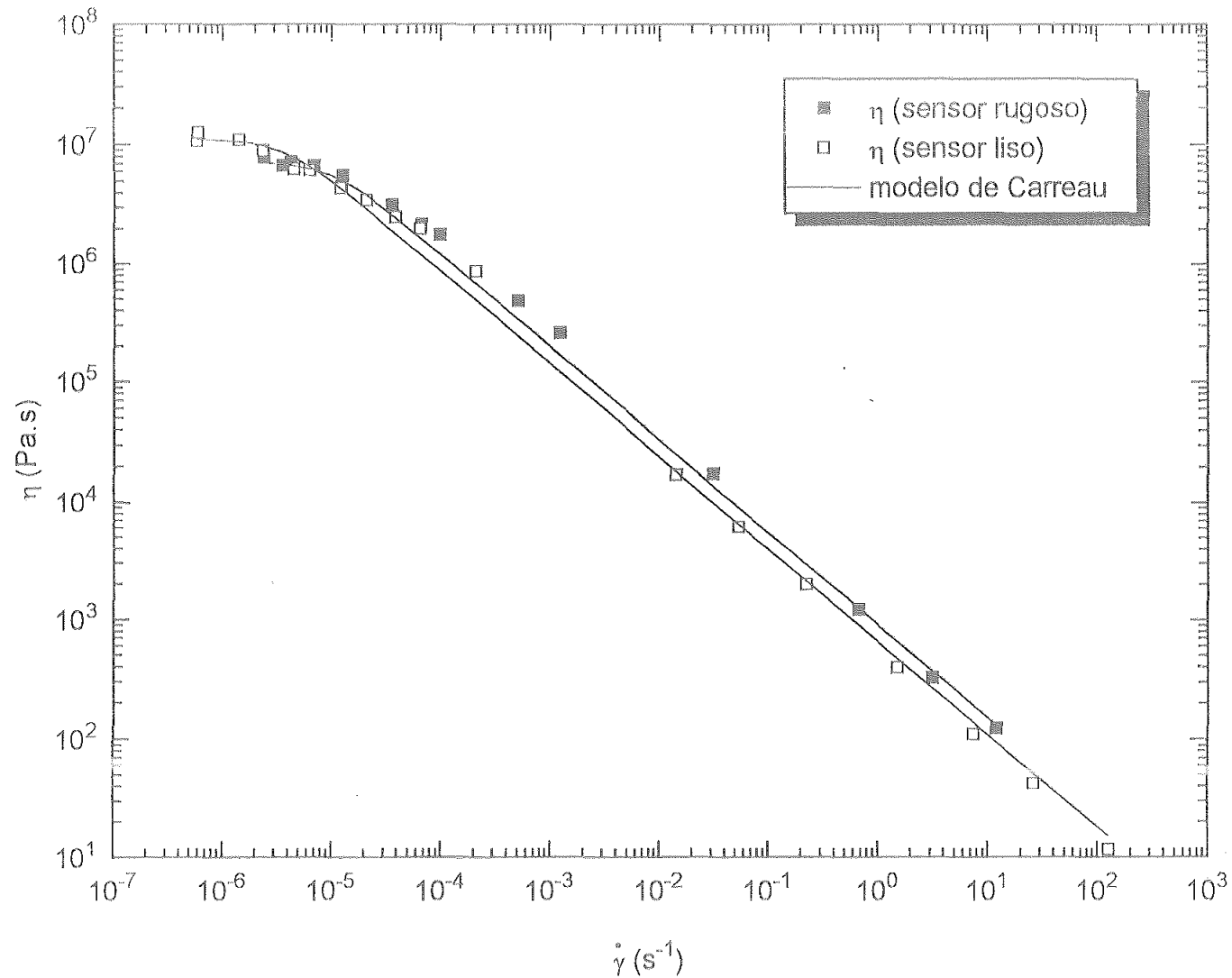


Figura 33. Ajuste del modelo de Carreau a las curvas de viscosidad realizadas con sensores liso y rugoso para la grasa A a 25°C.

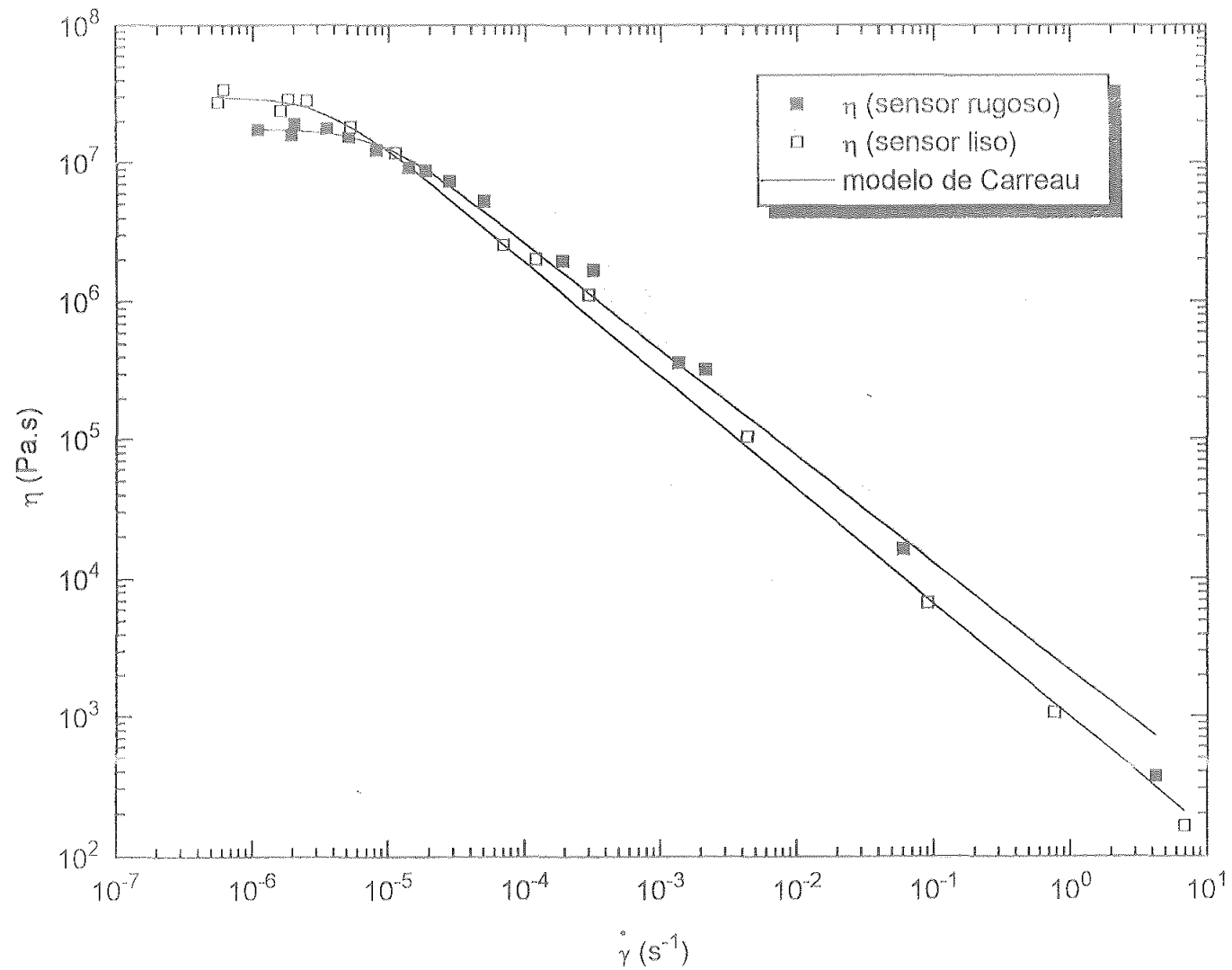


Figura 34. Ajuste del modelo de Carreau a las curvas de viscosidad realizadas con sensores liso y rugoso para la grasa B a 25°C.

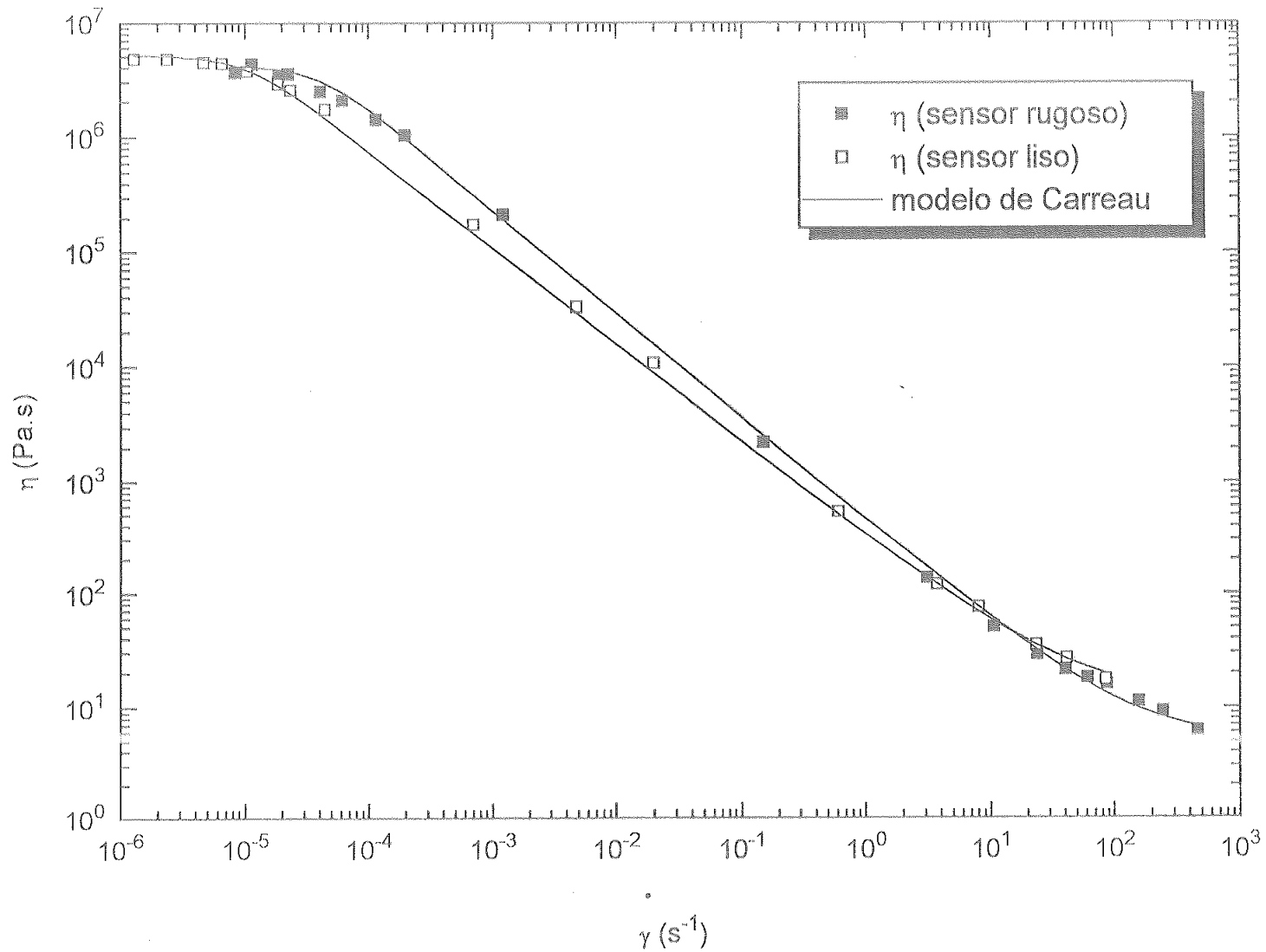


Figura 35. Ajuste del modelo de Carreau a las curvas de viscosidad realizadas con sensores liso y rugoso para la grasa D a 25°C.

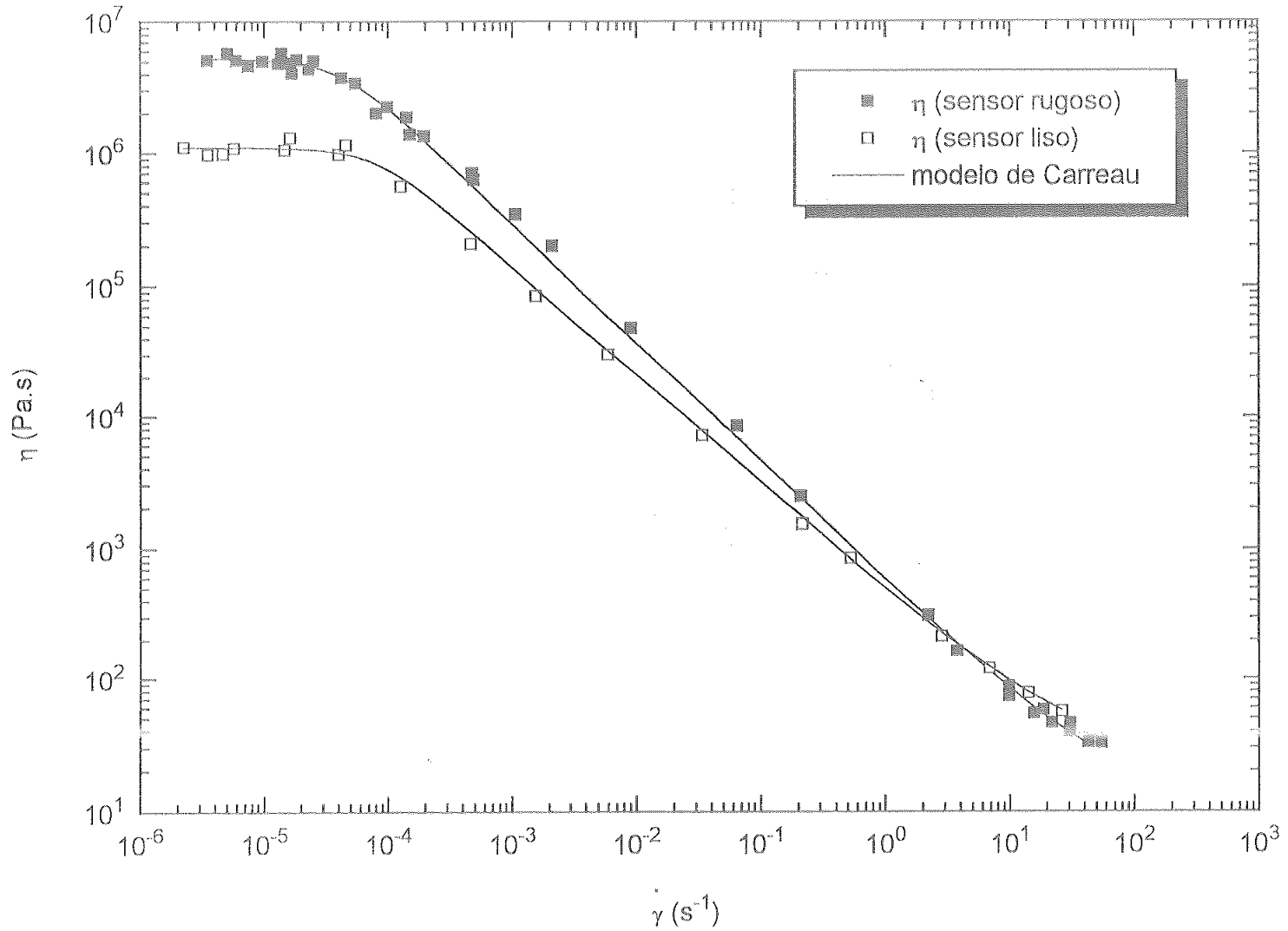


Figura 36. Ajuste del modelo de Carreau a las curvas de viscosidad realizadas con sensores liso y rugoso para la grasa E a 25°C.

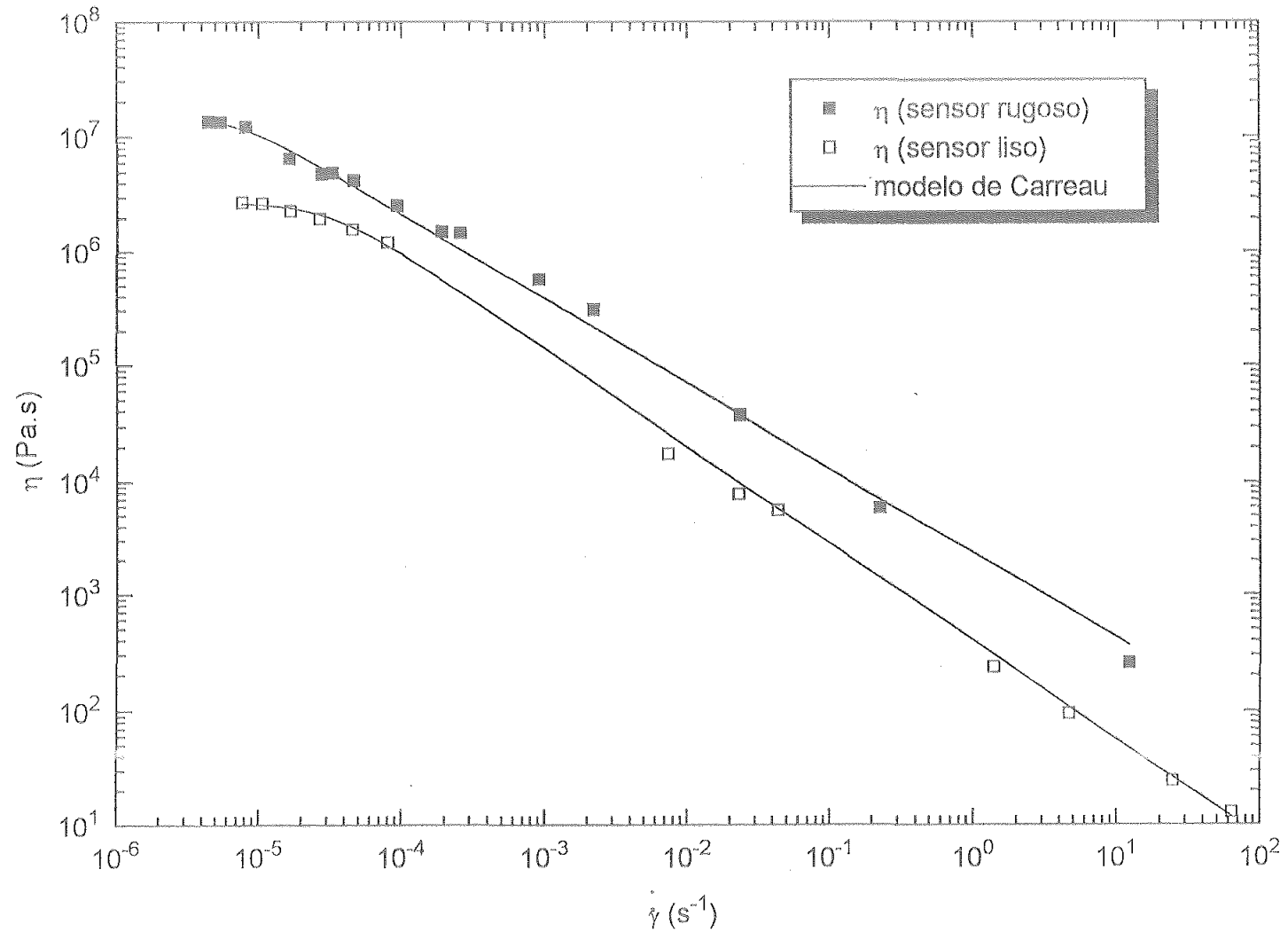


Figura 37. Ajuste del modelo de Carreau a las curvas de viscosidad realizadas con sensores liso y rugoso para la grasa F a 25°C.

crítica para la aparición de la región pseudoplástica. Esta comparación se ha propuesto como ensayo experimental para detectar los efectos del deslizamiento (Barnes, 1995), siendo los resultados obtenidos similares a los obtenidos con otras dispersiones concentradas (Mas y Magnin, 1994; Buscall y col., 1992).

Así, como se observa en la Tabla IV.7., los valores de η y η_0 son generalmente inferiores en las curvas de flujo medidas con un sistema sensor liso, provocando valores de viscosidad inferiores a velocidades de cizalla intermedias. En algunas ocasiones, el fenómeno del deslizamiento también se manifiesta a muy bajas velocidades de cizalla ($\approx 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), como se observa en las Figuras 31 y 32 para las grasas E y F, resultando el valor de η_0 significativamente mayor en las medidas efectuadas con el sensor rugoso.

Sin embargo, tal como se ha demostrado en otro tipo de dispersiones (Franco y col., 1997a), estos efectos de deslizamiento pueden analizarse de forma mucho más clara cuando se representa la viscosidad frente al esfuerzo de cizalla, tal como se demuestra en las Figuras 38 y 39, donde se presentan las curvas de flujo de las grasas A y F, en función del esfuerzo y del tipo de superficie usado en la experimentación (lisa: cono-placa; rugosa: placa-placa).

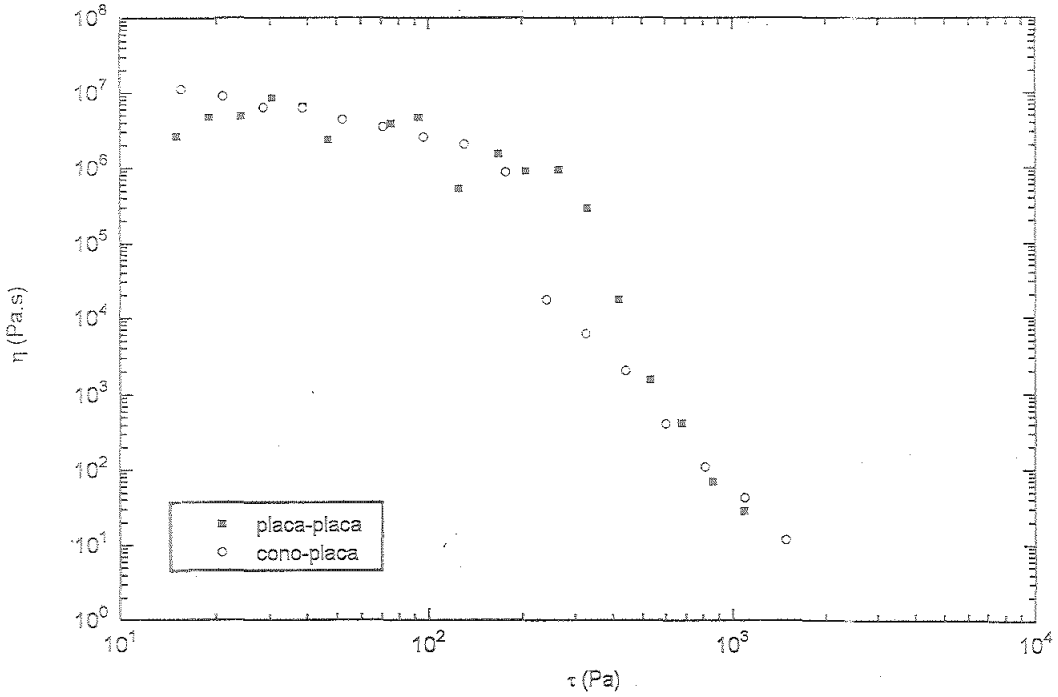


Figura 38. Evolución de la viscosidad con el esfuerzo, en función de las características del sistema sensor de viscosidad, para la grasa A ($T = 25^\circ\text{C}$)

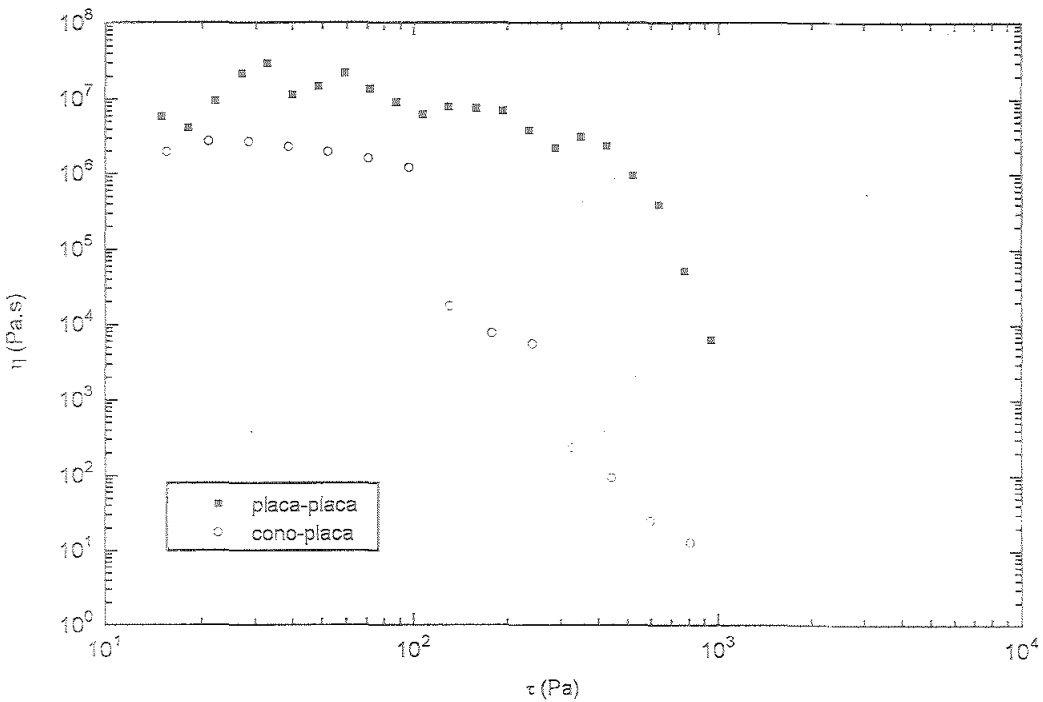


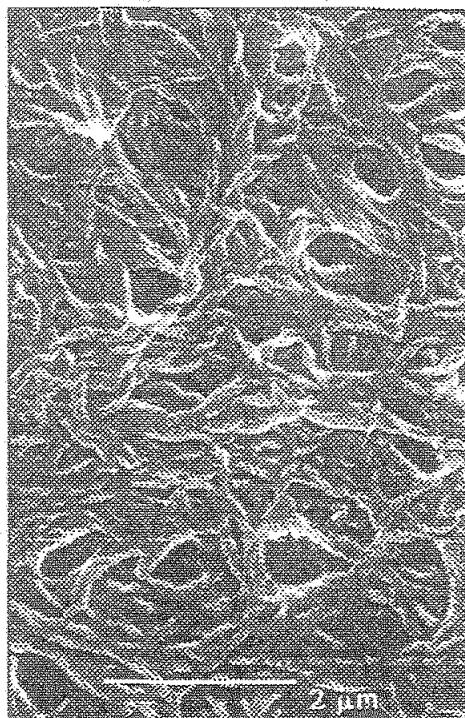
Figura 39. Evolución de la viscosidad con el esfuerzo, en función de las características del sistema sensor de viscosidad, para la grasa F ($T = 25^\circ\text{C}$)

IV.3. INTERRELACIÓN ENTRE COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y MICROESTRUCTURA

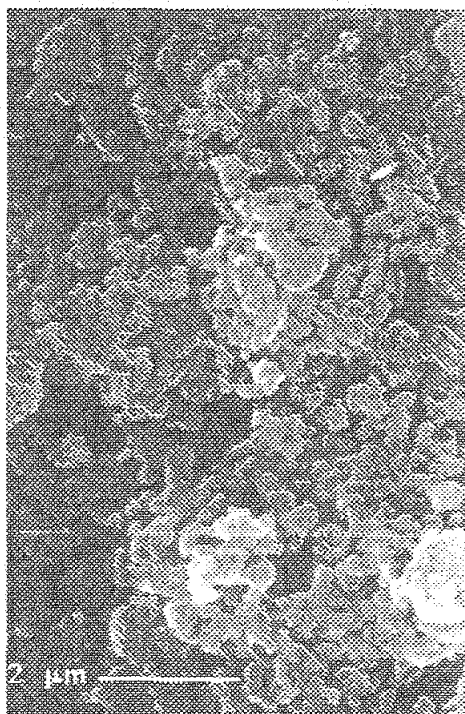
La forma que adoptan las funciones viscoelásticas lineales de las grasas lubricantes estudiadas, es decir una zona "plateau" en G' más o menos acusada y un claro mínimo en G'' a frecuencias intermedias, ha sido tradicionalmente relacionada en reología de polímeros con la formación de entrelazamientos entre las cadenas poliméricas (Ferry, 1989; De Rosa y Winter, 1994); aunque también se ha atribuido este comportamiento a la existencia de un entramado tridimensional en sistemas coloidales de distinta naturaleza (Persello y col., 1994; Franco y col., 1997b). Esta respuesta viscoelástica confirma que las grasas lubricantes son sistemas altamente estructurados (Sacchetti y col., 1985; Mas y Magnin, 1994), mostrando generalmente un entramado tridimensional relacionado con el tipo de jabón metálico presente en la formulación, y que da lugar a microestructuras muy diferentes. Así, en la Figura 40 se presentan fotomicrografías de las seis grasas estudiadas, una vez eliminado el aceite mineral como se ha indicado anteriormente. Por tanto, estas fotografías representan la microestructura del entramado que forma el espesante utilizado en cada caso, un jabón metálico en las cuatro primeras y sílice y urea en las dos últimas. Como puede apreciarse, los seis entramados estructurales son muy diferentes, en las grasas A y E se aprecian entramados constituidos por fibras entrelazadas, en la grasa B "gránulos aglomerados", en las grasas C y D dichos entramados están formados por unidades gránulares, mientras que la grasa F posee una estructura con algunos gránulos cristalinos pero con poca densidad de entrelazamientos.

Dichas microestructuras determinan las características viscosas y viscoelásticas de las grasas lubricantes. Así, las grasas que contienen como espesante un jabón metálico presentan una extensa región "plateau" indicativa de una alta estructuración favorecida por la presencia de dicho tipo de espesante, como puede verse para las grasas A, B, C y D en las Figuras 1-4. Por el contrario, la grasa F (Figura 6) formulada con un espesante de urea que presenta una menor capacidad de formación del citado entramado que los

Figura 40. Fotomicrografías de las distintas grasas lubricantes



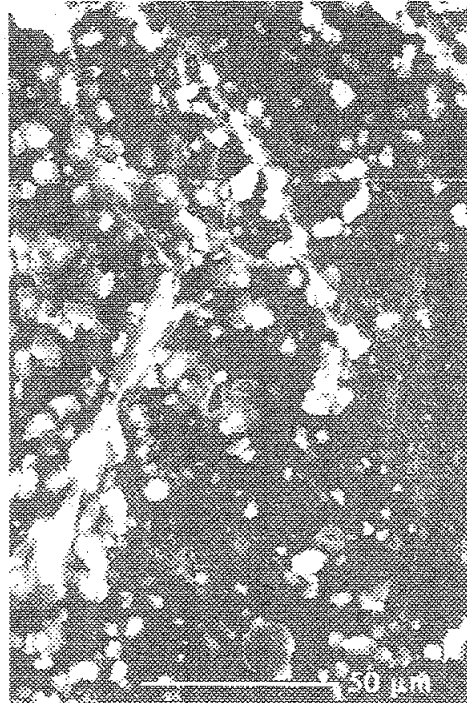
Grasa A



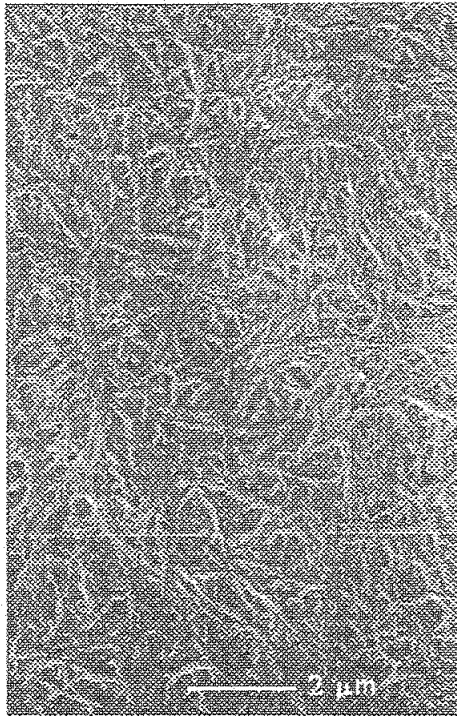
Grasa B



Grasa C



Grasa D



Grasa E



Grasa F

jabones metálicos, dada su estructura molecular, presenta un mínimo en G'' muy desplazado hacia muy bajas frecuencias, desapareciendo prácticamente la región "plateau" en G' y encontrándose por tanto mucho más desarrollada la región de transición del espectro (Ferry, 1980).

Hay que destacar que la grasa E, la única que no está compuesta de un aceite mineral y jabón metálico como espesante, es la que presenta el intervalo más amplio de valores constantes para las funciones viscoelásticas (apéndice A). En cambio, la grasa A, compuesta por un aceite mineral y un jabón metálico, presenta un intervalo lineal muy reducido, ya que las funciones viscoelásticas empiezan a caer prácticamente desde el primer momento. Hay que señalar que la estructura del espesante de ambas está formada por fibras entrelazadas entre sí, con la única diferencia del empaquetamiento y tamaño de las mismas. Este dato es muy importante, ya que pone de manifiesto que el comportamiento reológico de la grasa, no sólo vendrá determinado por la estructuración de las moléculas del espesante, sino por las interacciones existentes entre éstas y el aceite (Vinogradov, 1961).

En cuanto al comportamiento viscoso, la curva de flujo en estado estacionario es el resultado de una importante destrucción estructural con respecto al estado no perturbado, representado por las medidas de cizalla oscilatoria (Figuras 27-32). Como consecuencia, la regla Cox- Merz (Cox y Merz, 1958) no se cumple. No obstante, se constata de nuevo que el tipo de estructuración tiene particular importancia, puesto que las diferencias son mucho más acusadas cuando el entramado tridimensional está constituido por unidades tipo fibrosas o "aglomerados granulares" (grasas A y B) y prácticamente inexistente cuando las interacciones se deben a la presencia de esferas (grasas C y D) o cuando no se ha usado un jabón metálico como espesante (grasas E y F).

Es igualmente de destacar las grandes diferencias encontradas entre las curvas de flujo obtenidas con sistemas sensores lisos y rugosos en la grasa lubricante F, que contiene urea como espesante, indicativo de la existencia de importantes fenómenos de deslizamiento en las paredes del sistema sensor. Estos efectos aparecen pues favorecidos en la única grasa que no presenta en el estudio microscópico realizado un entramado estructural extensivo.

Un aumento de la temperatura produce por lo general un descenso de las funciones viscoelásticas. Dicha influencia puede analizarse más fácilmente por la variación de G_N° con la temperatura. Así, para las grasas B, C y D, se observa un cambio en dicha dependencia más acusado que en el resto de las grasas en torno a 35-45° C, que puede ser un aumento de G_N° tras pasar por un mínimo o una disminución que rompe la tendencia de temperaturas inferiores (tipo Arrhenius) a esa temperatura crítica (Figuras 14, 15 y 16). Estos resultados deben estar asociados con modificaciones de la estructura de la grasa al alcanzar dicha temperatura crítica, que pueden detectarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 41 se presentan los ensayos calorimétricos para cuatro de las grasas estudiadas, donde se representa la entalpía intercambiada con el medio frente a la temperatura. Dicha figura muestra que para las grasas B y D existe un mínimo muy marcado en torno a la temperatura crítica antes mencionada, lo que parece confirmar cambios en la estructura de la grasa como indicaban los ensayos viscoelásticos realizados. Conviene resaltar que estos resultados se han obtenido con dos grasas lubricantes que contienen jabón complejo como espesante. Asimismo, debe mencionarse que dicho mínimo también aparece en otras grasas (A y F) lubricantes aunque su magnitud es mucho menor, tal como puede observarse en dicha figura. Este hecho puede explicar la variación mucho más suave en el módulo "plateau" con la temperatura, a partir de unos 35°C, para las grasas A y F (Figuras 13 y 18). Todo lo anterior debe igualmente explicar el hecho de que las grasas lubricantes estudiadas sean sustancias termorreológicamente complejas, demostrado además experimentalmente

por la imposibilidad de superponer las funciones viscoelásticas lineales en una curva maestra que refleje su dependencia con la temperatura.

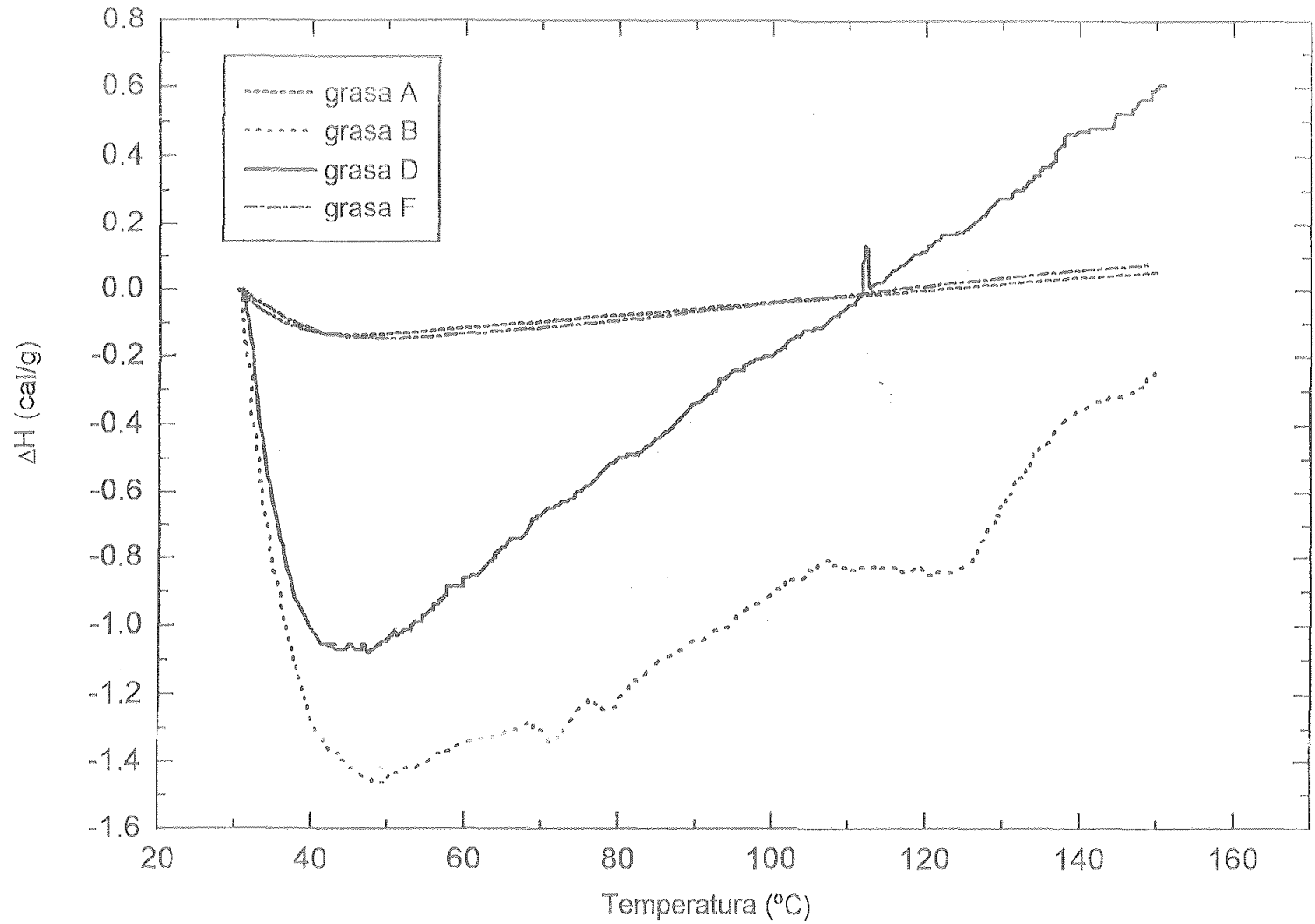


Figura 41. Representación del barrido de calorimetría diferencial para las grasas A, B, D y F

V. CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

1. Las grasas lubricantes comerciales estudiadas son materiales viscoelásticos. La dependencia con la frecuencia de las funciones viscoelásticas dinámicas es consecuencia de una microestructura con una alta densidad de entrelazamientos, como ha sido comprobado mediante estudios de microscopía electrónica. Esta microestructura da lugar a una región "plateau" (o de entrelazamientos) en sus espectros de relajación dentro del intervalo experimental estudiado, de pendiente significativamente positiva, salvo cuando la grasa contiene urea como agente espesante, donde la extensión de dicha zona es prácticamente nula.

2. Las grasas lubricantes son materiales termorreológicamente complejos. La influencia de la temperatura sobre el módulo "plateau", G_N° , depende fundamentalmente del tipo de grasa. No obstante, se observa que a una temperatura crítica existe un cambio en la tendencia de dicha variación. Este cambio es el resultado de una reestructuración de la grasa al alcanzar dicha temperatura crítica, como se ha demostrado mediante ensayos de calorimetría diferencial.

3. Todas las grasas lubricantes estudiadas muestran un comportamiento de flujo típico de dispersiones altamente estructuradas, con la aparición de una viscosidad límite a velocidades de cizalla inferiores a 10^{-4} s^{-1} y una respuesta no newtoniana, pseudoplástica, con un importante descenso de viscosidad al sobrepasar dicho valor de velocidad de cizalla crítica.

4. Como consecuencia de esta destrucción estructural, la regla de Cox-Merz no puede aplicarse.

5. Bajo condiciones de cizalla estacionaria, todas las grasas comerciales muestran efectos de deslizamiento. Estos efectos pueden ser eliminados cuando se usan sistemas de medida rugosos.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, F.W.; Nelson, R.C.; Farley, F.F.(1967) *NLGI Spokesman*, Octubre, 252-254
- Astarita, G.(1990) *J. Rheol.*, **34**, 275-277
- Bair, S. (1994) *Tribol Trans.* **3**, 646-650
- Barnes, H.A.; Walters, K. (1985) *Rheol. Acta*, **29**, p.323
- Barnes, H.A (1995) *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.* **56**, 221-251
- Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K. (1989) *Rheology Series 3*, Elsevier, Amsterdam, p.18
- Baumgaertel, M; De Rosa, M.E.; Machado, J.; Masse, M.; Winter, H.H. (1992) *Rheol. Acta* **31**, 75-82
- Bird, R.B.; Armstrong, R.C.J.; Hassager, O. (1977) *Dynamics of Polymeric Liquid*, Vol. I: *Fluid Mechanics*, John Wiley and Sons, Nueva York
- Bondi, A. (1951) Proc. Third World Petroleum Congr., The Hague
- Bondi, A.(1960) *Rheology. Theory and Applications*, **3**, Eirich, F.R. (ed.) Academic Press, Nueva York, 443-478
- Bramhall, A. D.; Hutton, J. F. (1960) *British J. Appl. Phys.*, **11**, 363-371
- Buscall, R; Goodwin, J.G.; Hawkins, M.W.; Ottewill (1992) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **78** (1), p. 2889
- Cheng, D. C-H. (1986) *Rheol. Acta*, **25**, 542-554
- Crespo, E. M. (1972) *Los lubricantes y sus aplicaciones*, ed. Interciencia, Madrid

Criddle, D.W.; Cortes, J. (1958) *NLGI Spokesman*, Septiembre, 278-284

Cox, W.P.; Merz, E.H. (1958) *J. Polym. Sci.* **28**, 691-622

Darby, R. (1976) *Viscoelastic Fluids*, Marcel Dekker, Nueva York

Dealy, J.M. (1982) *Rheometers for Molten Plastics*, Van Nostrand Reinhold Company.
Nueva York

De Rosa, M.E.; Winter, H.H. (1994) *Rheol. Acta* **33**, 220-237

Dobson, G.R.; Tompsett, A.C. (1973) *The Rheology of Lubricants*, Davenport, T.C.
(ed.) John Wiley & Sons, New York, 96-107

Drury, A. (1987) *NLGI Spokesman*, Junio, 91-93

El Kissi, N; Piau, J.M. (1990) *J.Non-Newt. Fluid Mech.* **37**, 55-94

Elliot, J.H.; Ganz, A.J. (1977) *J. Texture Stud.*, **8**, p. 359

Farrington, B. B.; Davis, W. N. (1936) *Ind. Eng. Chem.*, **28**, p. 414

Ferry, J.D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers* 3^a ed. Wiley. Nueva York

Franco, J.M. (1995) *Comportamiento viscoso y viscoelástico de emulsiones alimentarias del tipo salsa fina que contienen una mezcla de emulsionantes* Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.

Franco, J.M.; Gallegos, C.; Barnes, H.A. (1997a) *J. Food Eng.* (en revisión)

Franco, J.M.; Berjano, M.; Gallegos, C. (1997b) *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 713-719

Fraser, H. M. (1942) *NLGI Spokesman*, 5, p. 10

Froishteter, G.B.; Triliski, K.K.; Lishchuk, Y.; Stupak, P.M. (1989) *Rheological and thermophysical properties of greases* G.V.Vinogradov (ed.) Gordon and Breach, Nueva York

Forster, E. O.; Kolfenbach, J.J. (1959) *NLGI Spokesman*, 23, 13-24

Gallegos, C; Berjano, M; Guerrero, A; Muñoz, J; Flores, V. (1992) *J. Texture Studies* 23, 153-168

Gesdorf, E. J.; Gordon, J. R.; Czerwinski, J. (1986) *NLGI Spokesman*, Septiembre, 215-217

Gow, G. (1988) *NLGI Spokesman*, Diciembre, 415-423

Groetsch, C. W. (1984) *The Theory of Tikhonov Regularization for Fredholm Equations of the First Kind*, Pitman, Londres

Groszek, A.J.; Bell, G.H. (1960) *NLGI Spokesman*, 467-474

Hannelid, L. (1991) *NLGI Spokesman*, 55, Noviembre, 299-308

Houlton, H. G. y col. (1944) *Oil & Soap*, 21, p. 258

Honerkamp, J; Weese, J. (1993) *Rheol. Acta*, 32, p. 65

Hudson, N. E.; Ferguson, J. (1994) *Progress and Trends in Rheology IV*. Gallegos, C. (ed.). Steinkopff, Darmstadt, 432-434

Kuhn, E. (1994) *Rheology*, Septiembre, 129-132

Larson, R. G. (1988) *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*
Butterworths, Londres

Mackley, M. R.; Marshall, R.T.J; Smeulders, J.B.A.F.; Zhao, F.D. (1994) *Chem. Eng. Sci.* **49**, 2551-2565

Madiedo, J. M.; Berjano, M.; Guerrero, A.; Gallegos, C. (1994) *Colloids and Surfaces*, **82**, 59-69

Madiedo, J.M. (1996) *Caracterización reológica de emulsiones mediante espectros de relajación y retardación* Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla

Magnin, A; Piau, J.M. (1989) *J. Mater. Res.* **4**, 990-995

Martín, R.; Galán, M.; Muñoz, M^a. J.; Rodríguez, M. (1994) *Progress and Trends in Rheology IV*, Gallegos, C. (ed.), Steinkopff, Darmstadt, p. 614

Mas, R.; Magnin, A. (1994) *J.Rheol.* **38**, 889-908

Maxwell, J. C. (1867) *Phil. Trans. Royal. Soc.* Londres, **A157**, p. 49

Persello, J; Magnin, A.; Chang, J; Piau, J.M; Cabane, B. (1994) *J. Rheol.* **38**, 1845-1870

Reiner, M. (1960) *Deformation, Strain and Flow*, Lewis. Londres

Rooney, G.; Bird, R.J. (1963) *J. Inst. Petrol*, **49**, Agosto, p.256-258

Sacchetti, M.; Magnin, A.; Piau, J.M.; Pierrard, J.M. (1985) *J.Theor. Appl. Mech.*, **4**, 165-199

Shuff, P.J.; Clarke, L.J. (1991) *Tribol. Int.*, **24**, 381-387

Slayter, E.M; Slayter, H. (1992) *Light and Electron Microscopy*, Cambridge University Press, 212-227

Tikhonov, A. N.; Arsein, V. Ja. (1979) *Methoden der Lösung Nichtkorrekter Aufgaben*, 2, Auflage, Verlag Nauska, Moscú

Tikhonov, A. N.; Ibinskij, A.S. (1980) *Probleme der Numerischen Mathematik*, Verlag der Moskauer Universität, Moscú

Thomson, J. J. (1888) *Applications of Dynamics to Physics and Chemistry*, Macmillan and Co., Londres

Tschoegl, N.N. (1989) *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour* Springer-Verlag, Berlin

Van Wazer, J. R.; Lyons, J. W.; Kim, K. Y.; Corwell, R. E. (1963) *Viscosity and Flow Measurements* John Wiley and Sons, Nueva York

Vinogradov, G.V.; Sinitsyn, V.V. (1961) *J. Inst. Petrol.*, 47. Noviembre, 357-364

Voigt, W. (1892) *Ann. Phys.*, 47, p. 671

Weese, J. (1992) *Comput. Phys. Commun.*, 69, p. 99

Wiechert, W. (1951) *J. Appl. Mech.*, 18, p. 293

Wu. S. (1989) *J Polym Sci* 27, 723-741

Yoshimura, A. S.; Prud'homme, R. K.; Prigen, H. M.; Kiss. A. D (1987) *J. Rheology*, 31, 699-710

Zakin, J.L.; Murray, G.W. (1961) *NLGI Spokesman*, 354-359

APÉNDICE

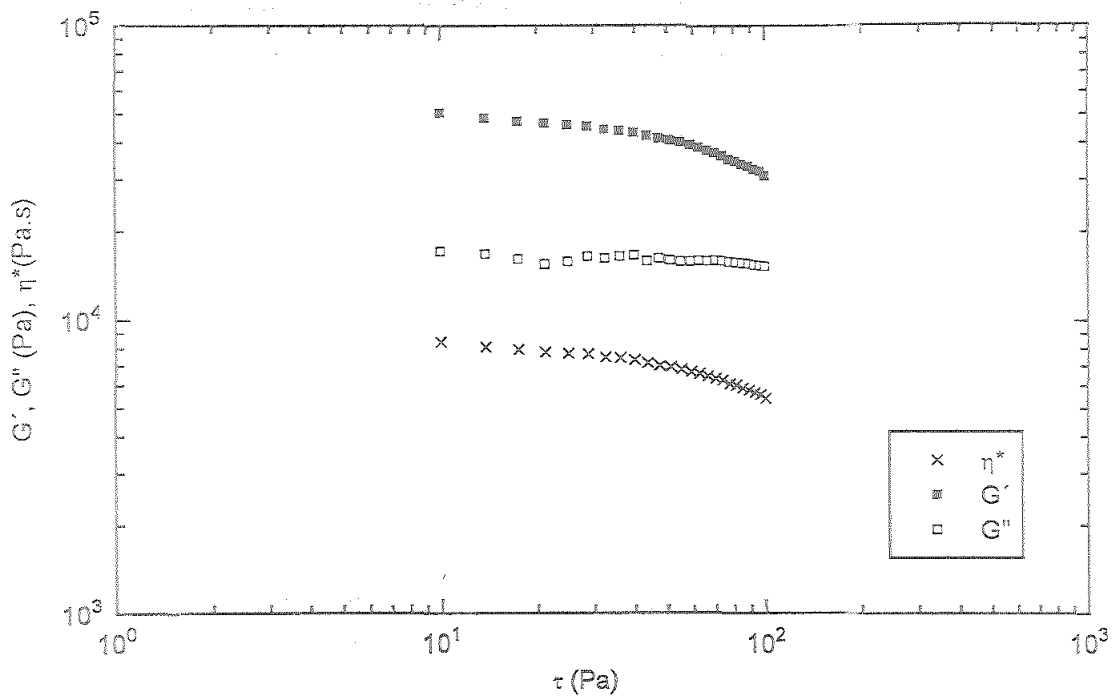


Figura A-1. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa A a 5°C.

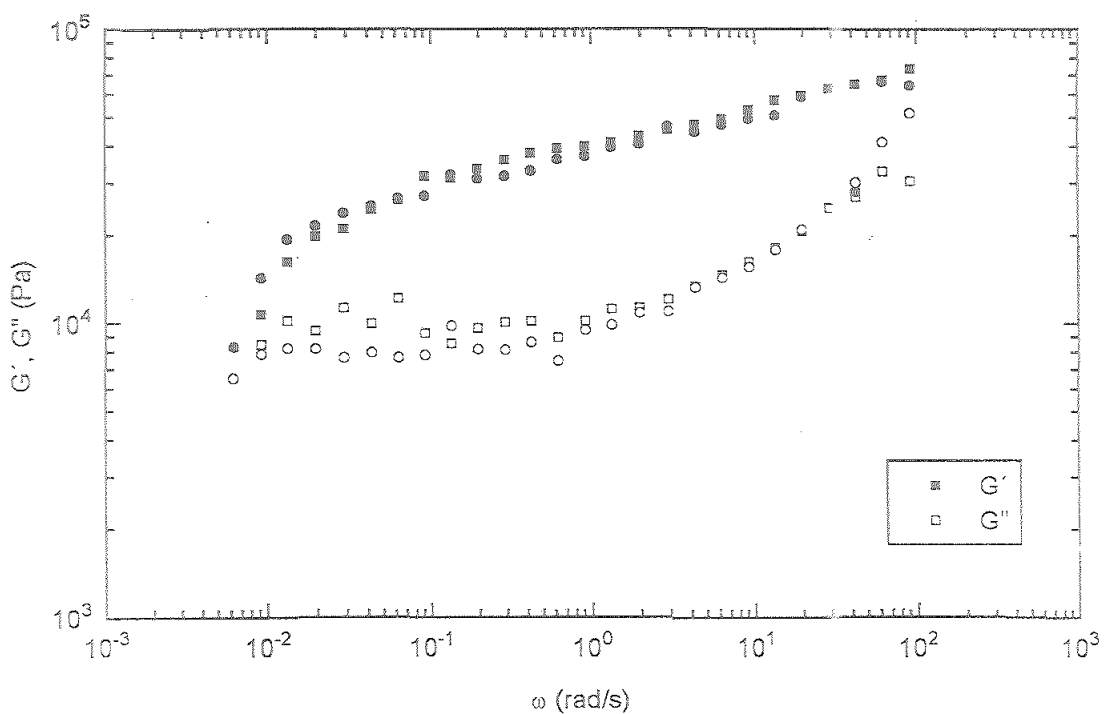


Figura A-2. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa A a 5°C.

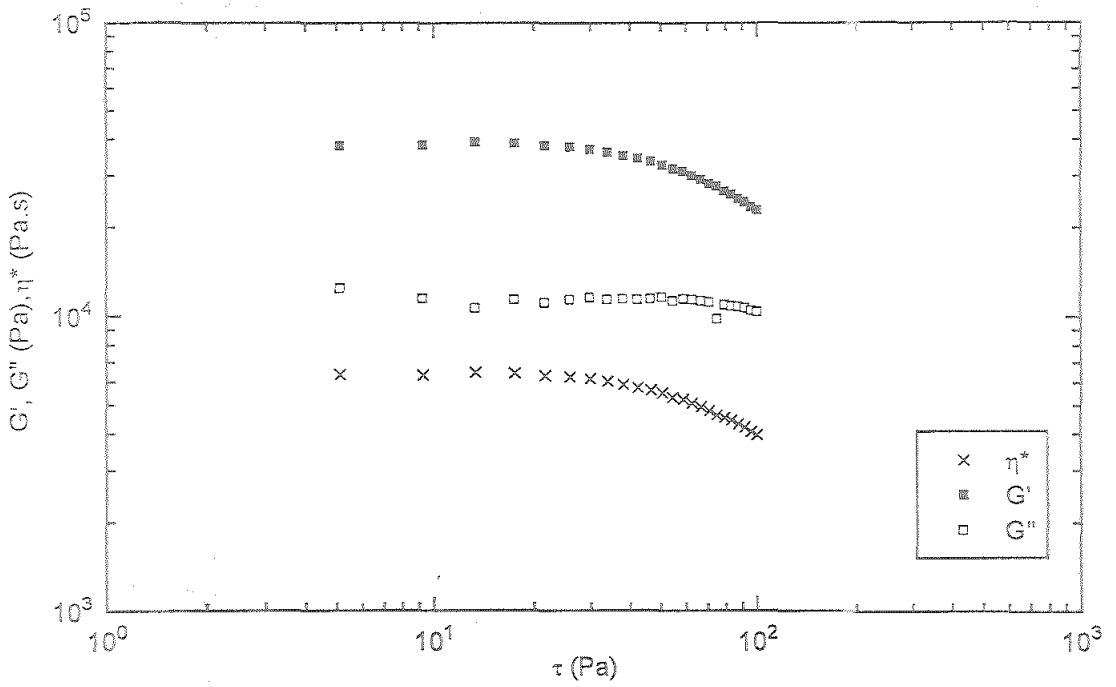


Figura A-3. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa A a 15°C .

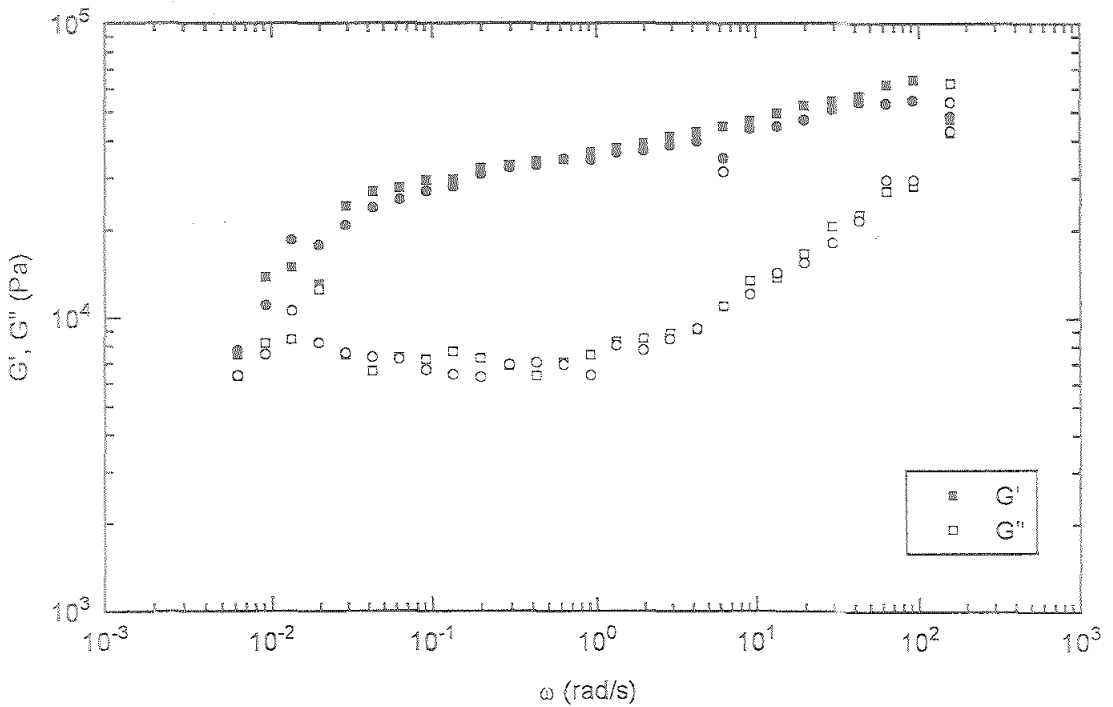


Figura A-4. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa A a 15°C .

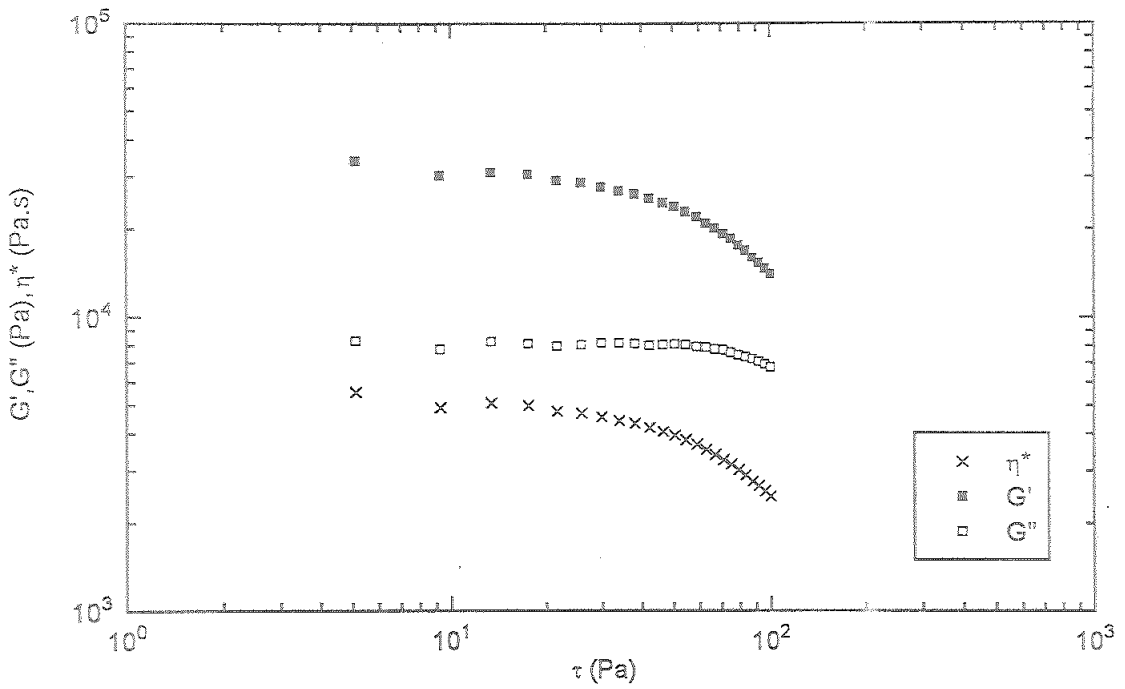


Figura A-5. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa A a 25°C.

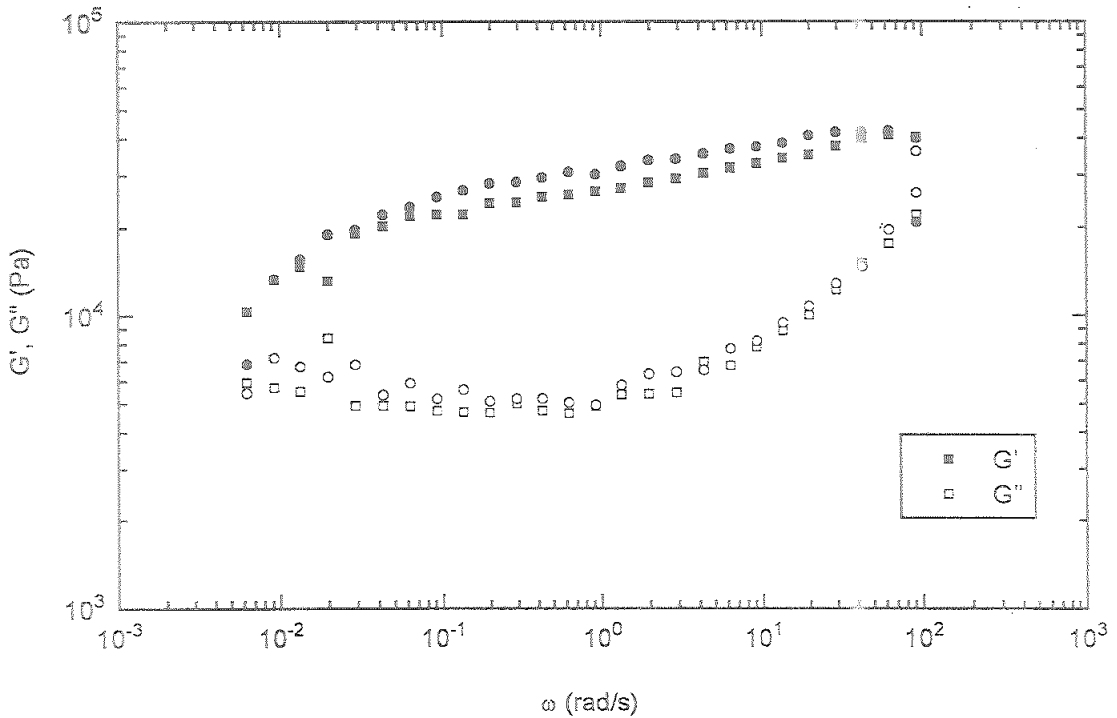


Figura A-6. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa A a 25°C.

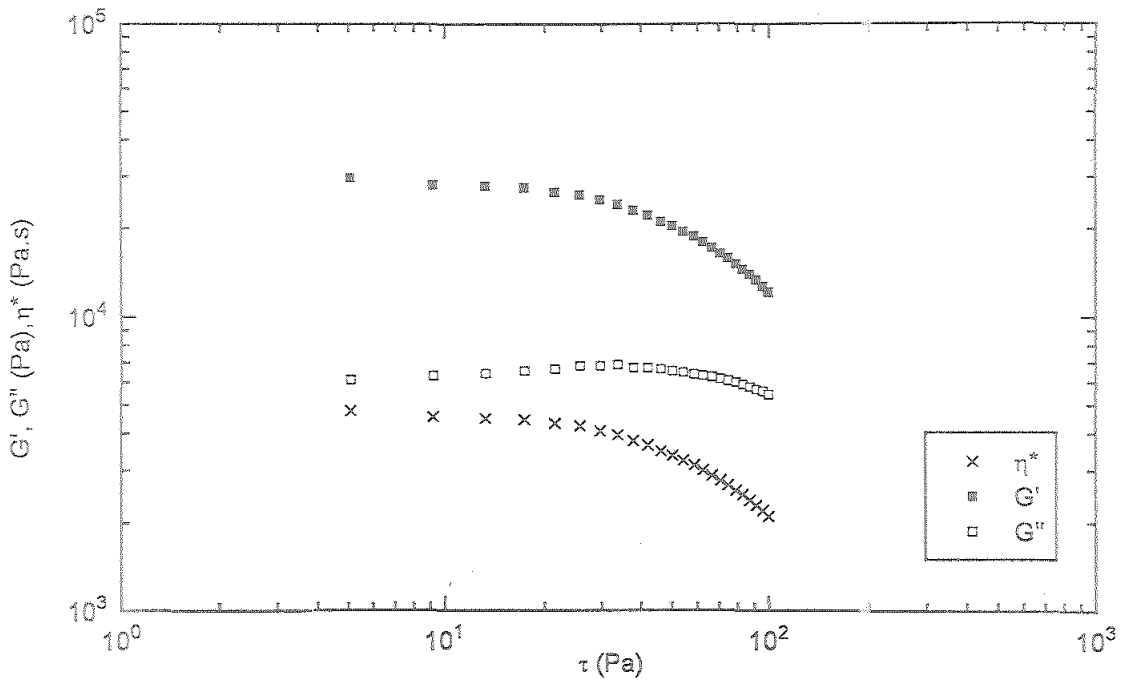


Figura A-7. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa A a 35°C.

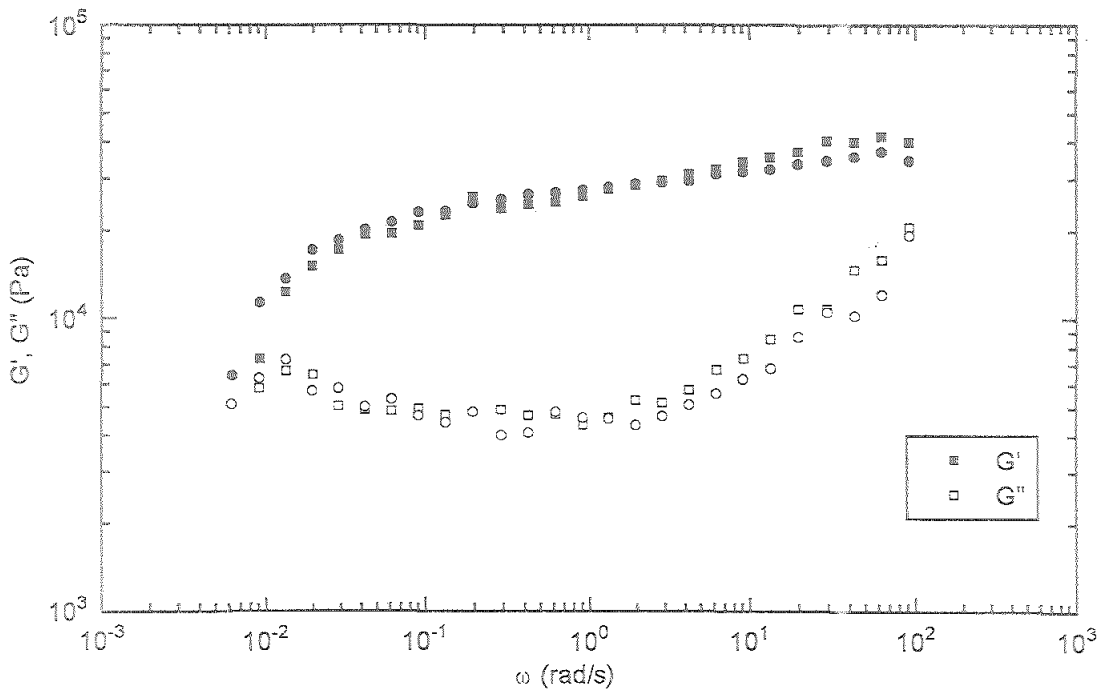


Figura A-8. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa A a 35°C.

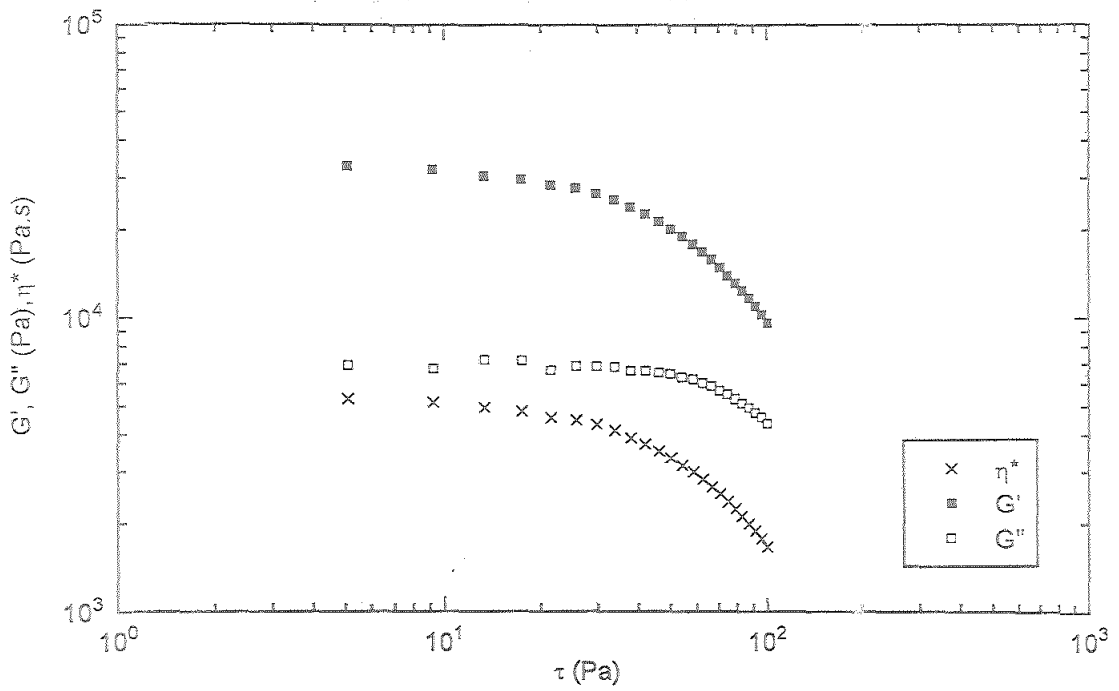


Figura A-9. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa A a 45°C.

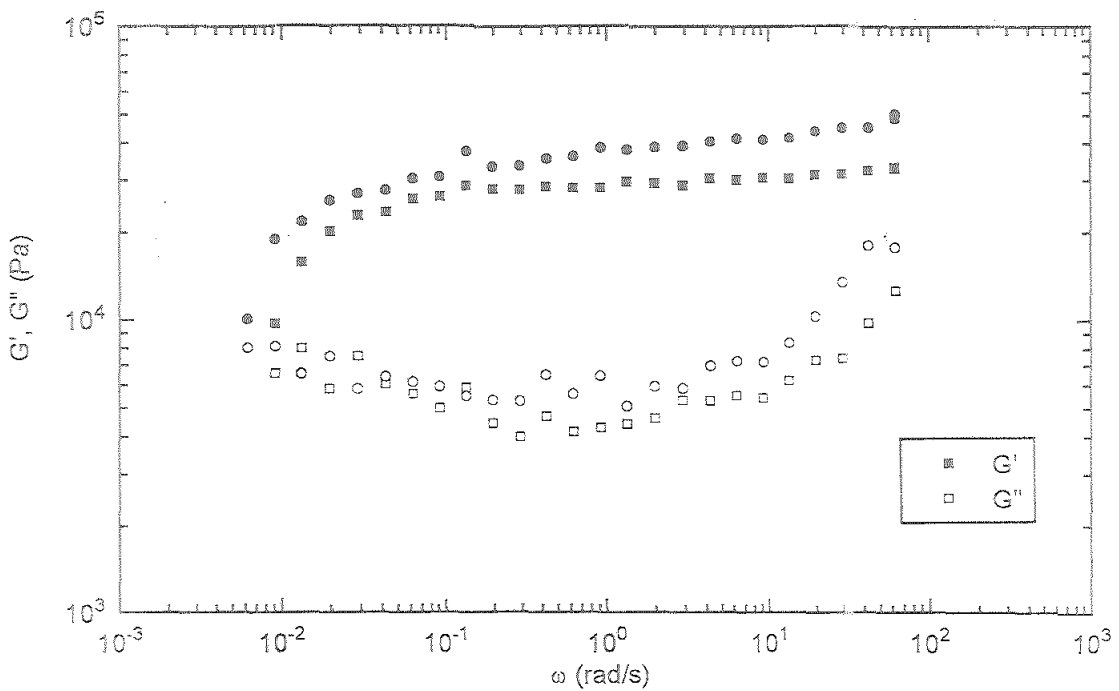


Figura A-10. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa A a 45°C.

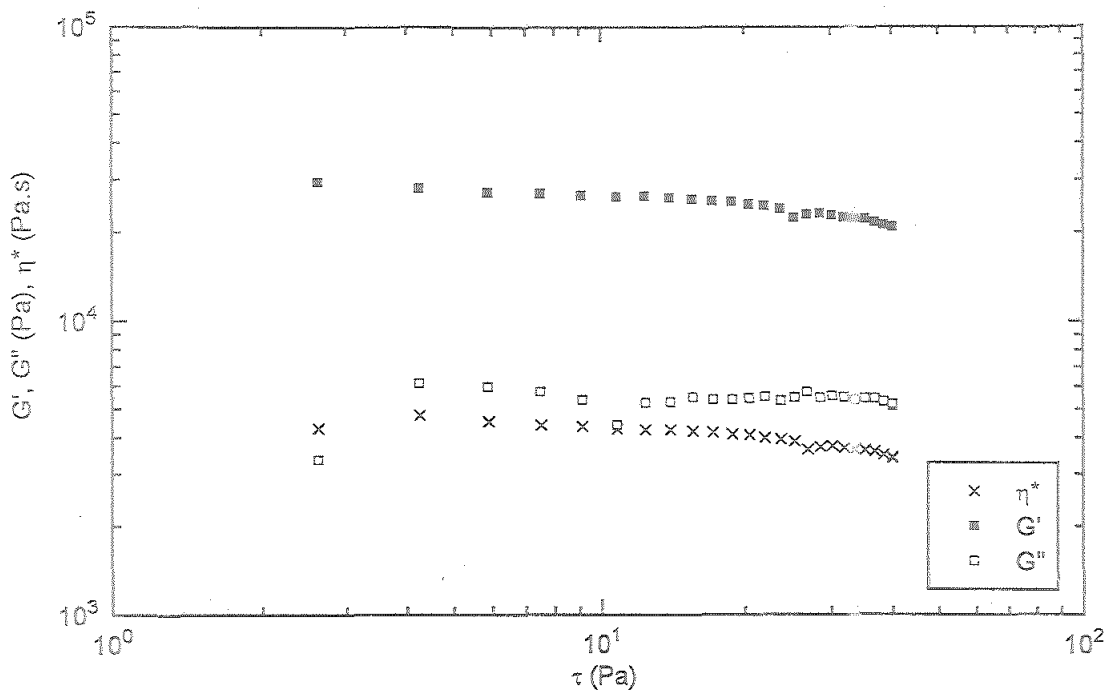


Figura A-11. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa A a 60°C .

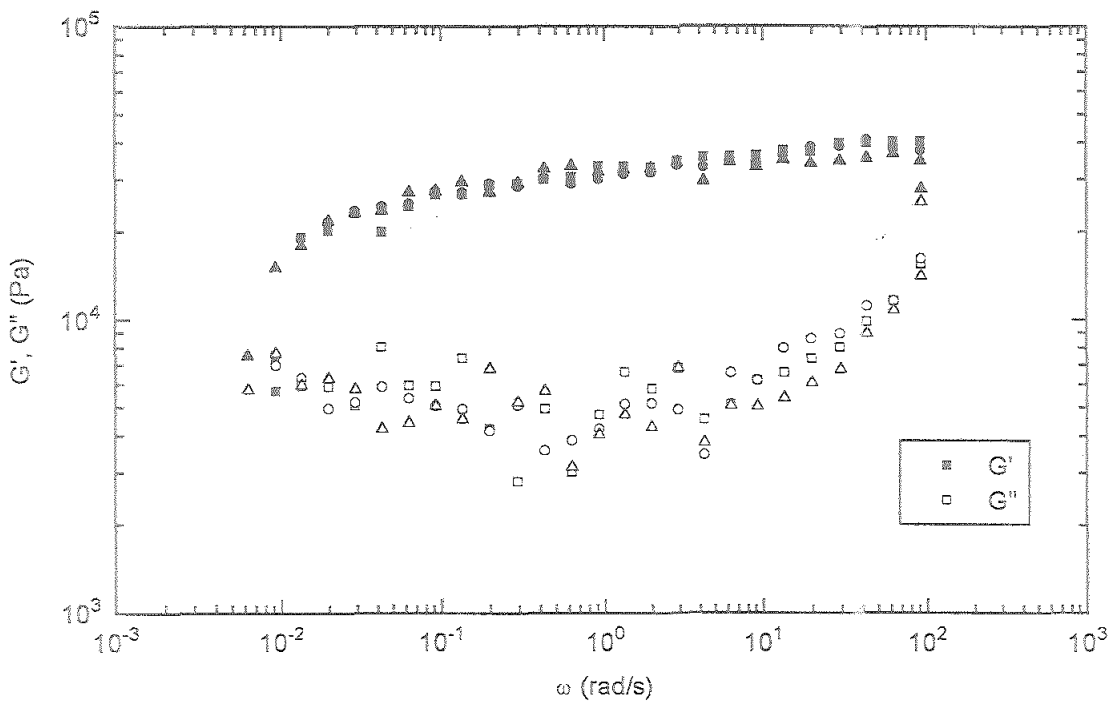


Figura A-12. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa A a 60°C .

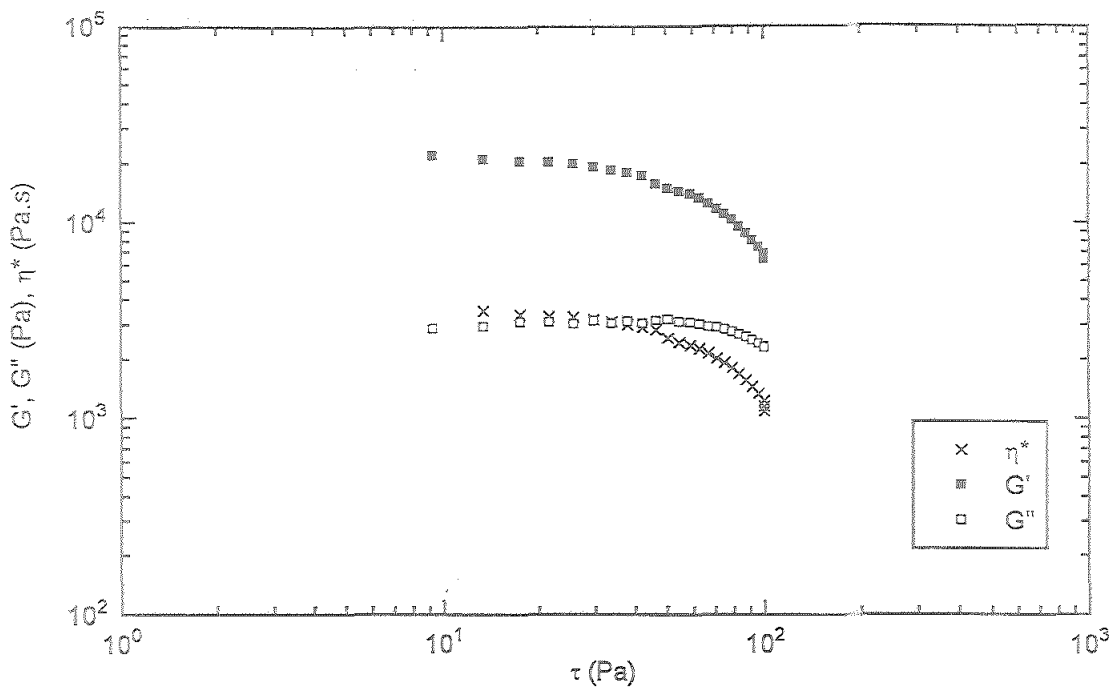


Figura A-13. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa A a 80°C .

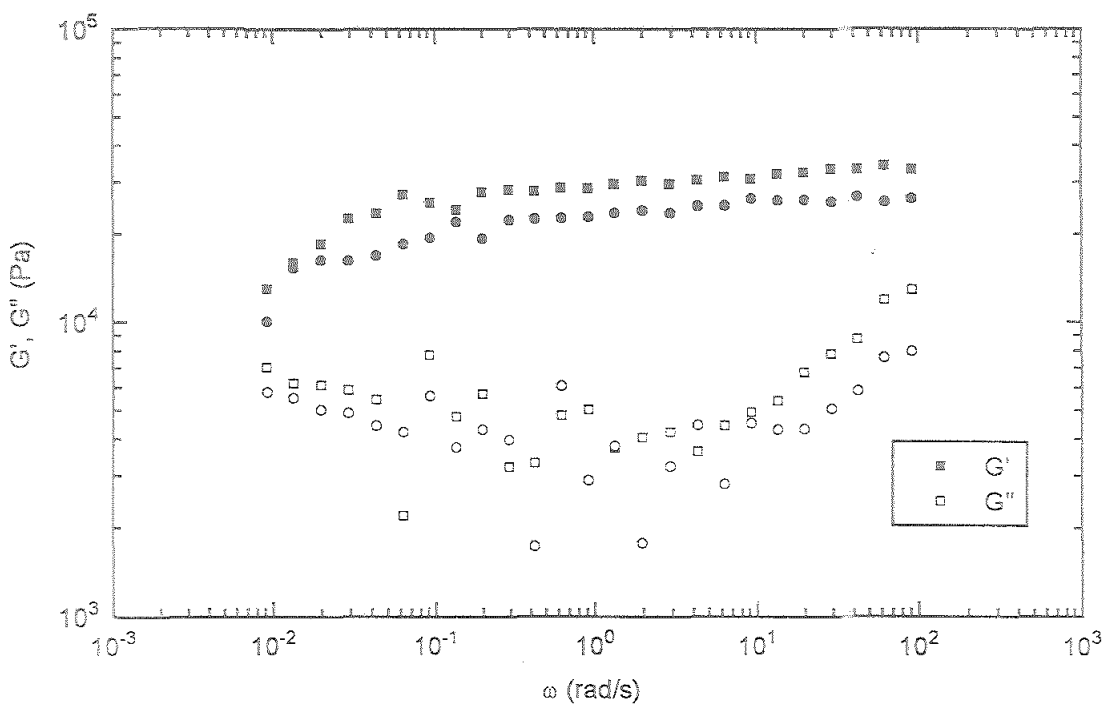


Figura A-14. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa A a 80°C .

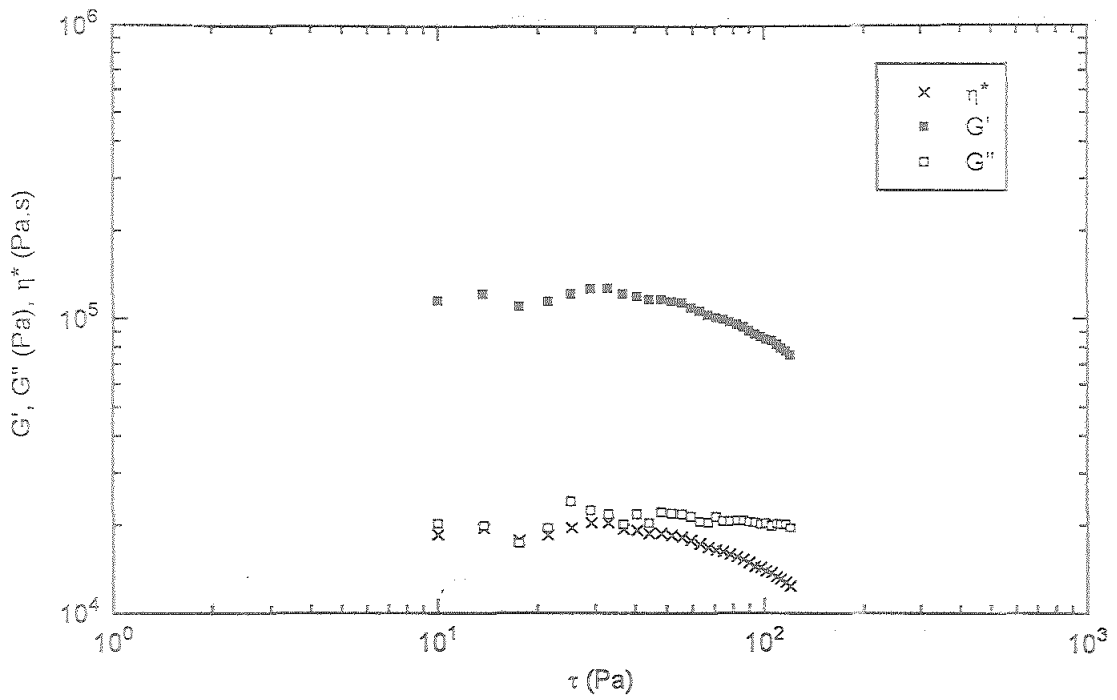


Figura A-15. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa B a 5°C.

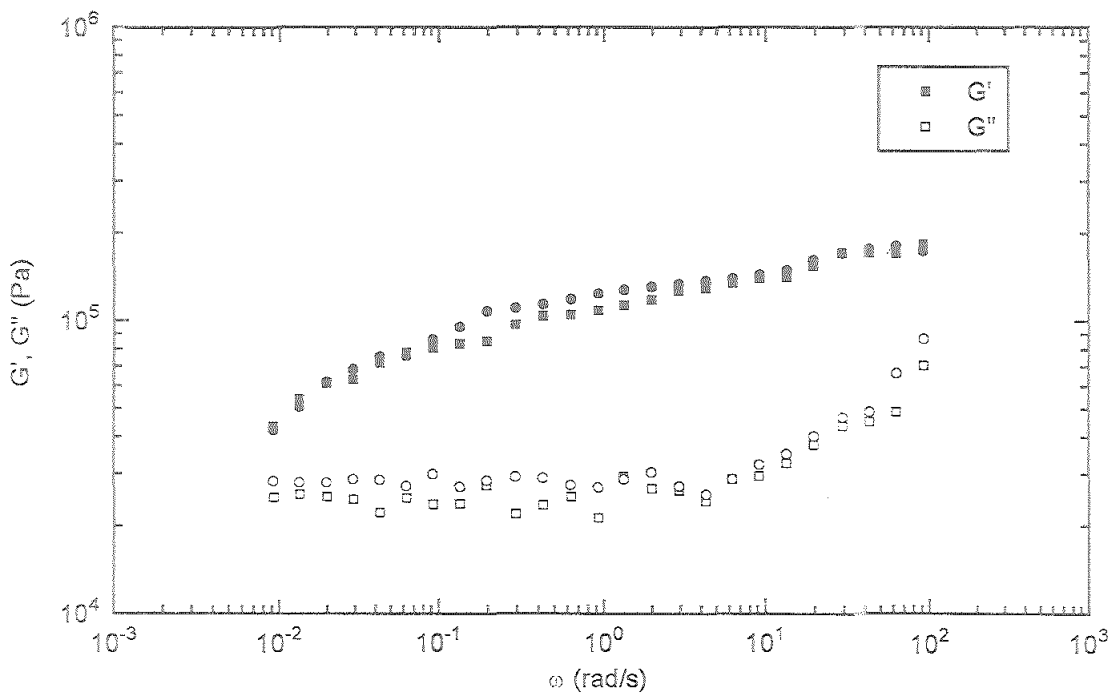


Figura A-16. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa B a 5°C.

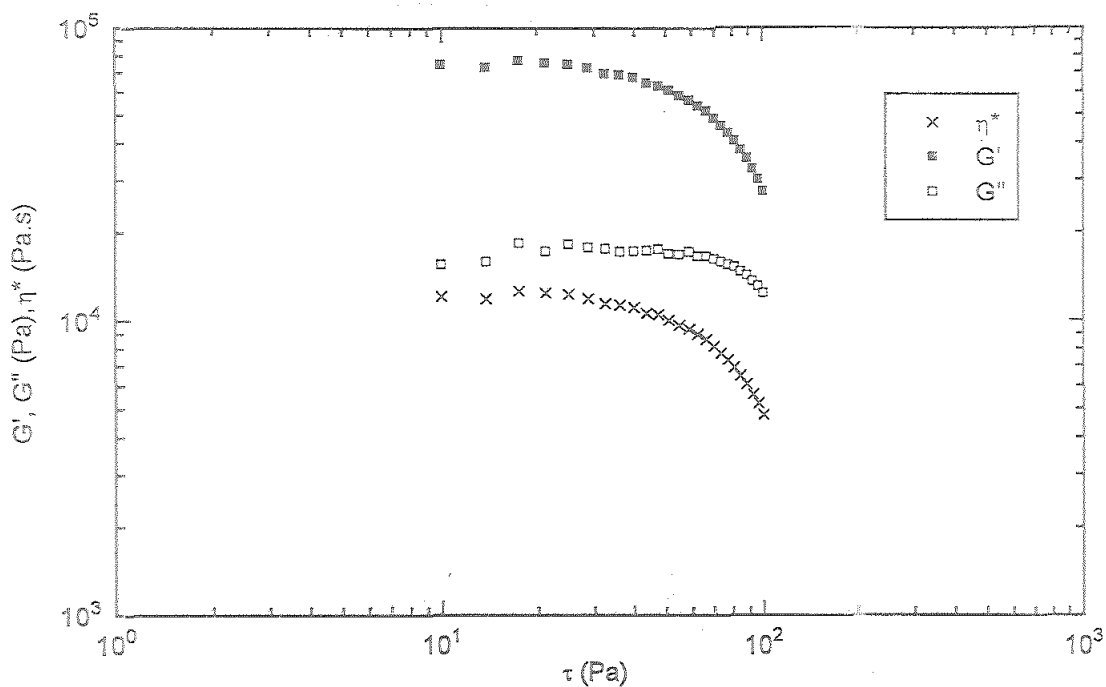


Figura A-17. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa B a 15°C.

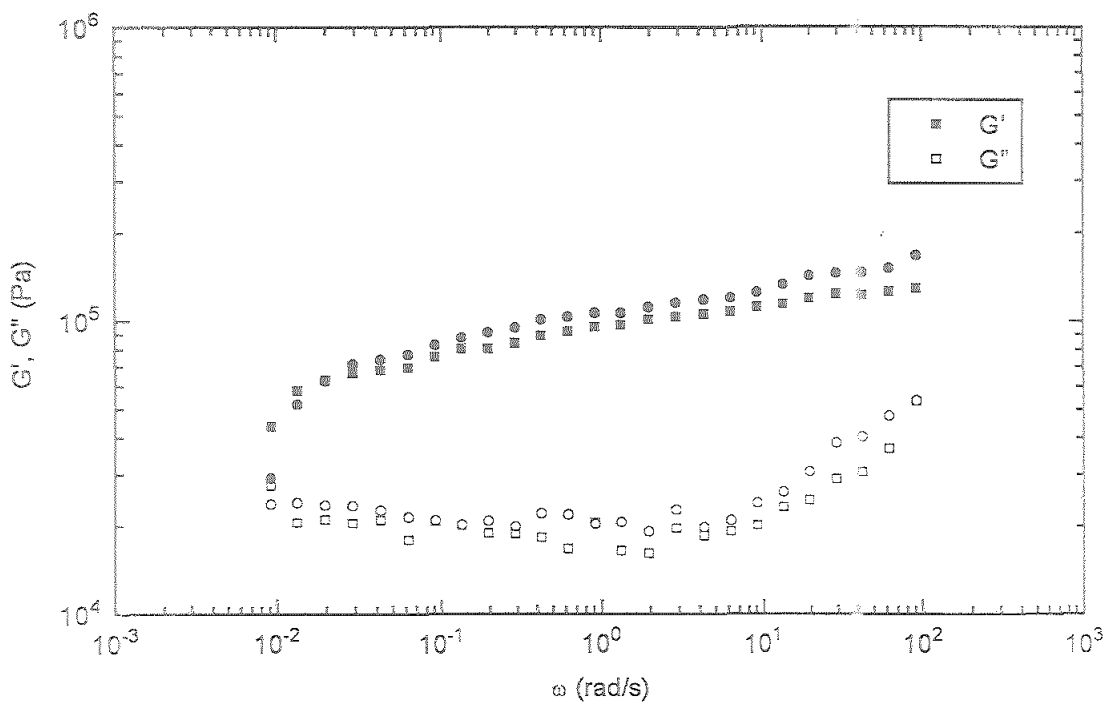


Figura A-18. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa B a 15°C.

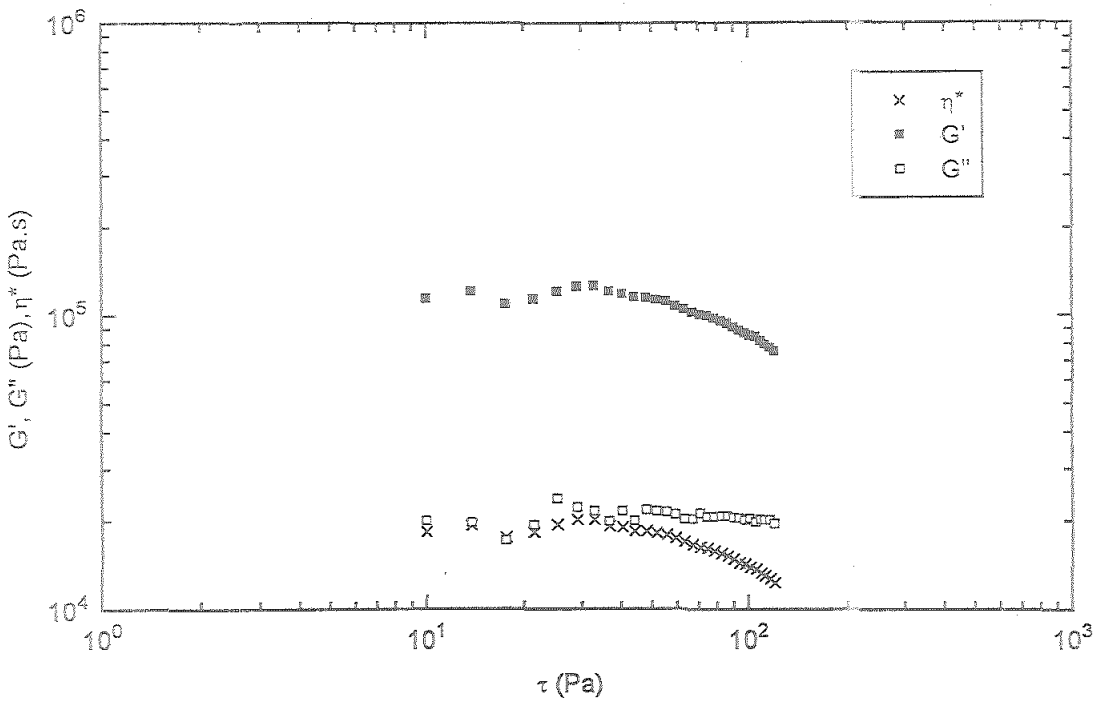


Figura A-19. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa B a 25°C.

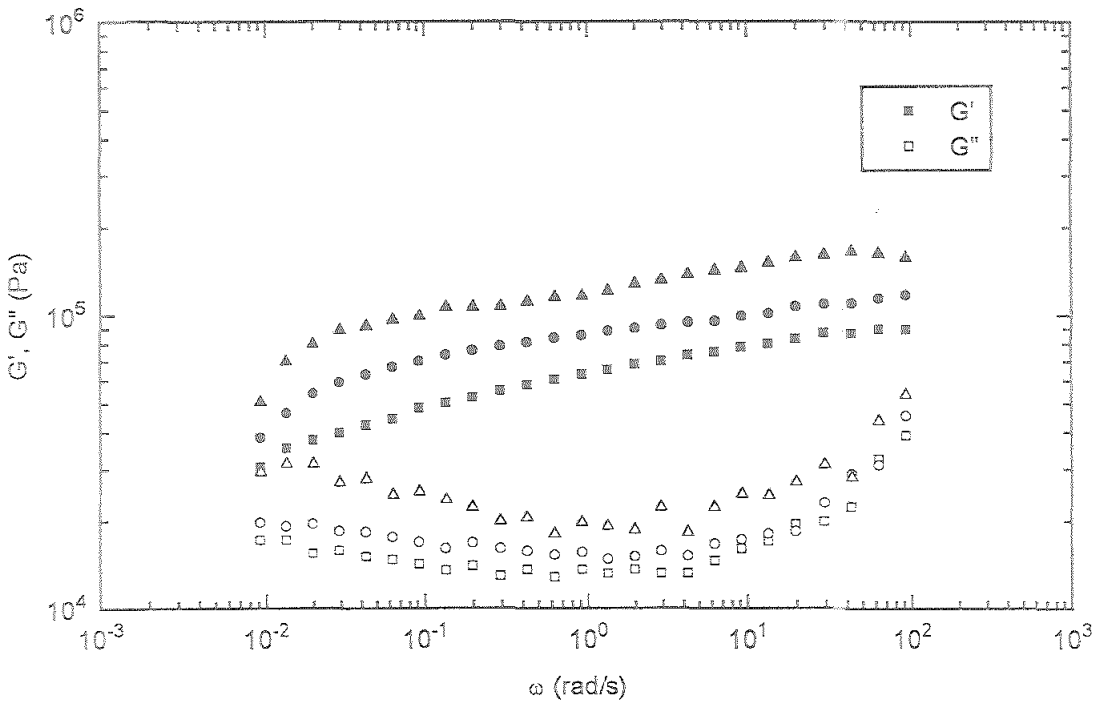


Figura A-20. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa B a 25°C.

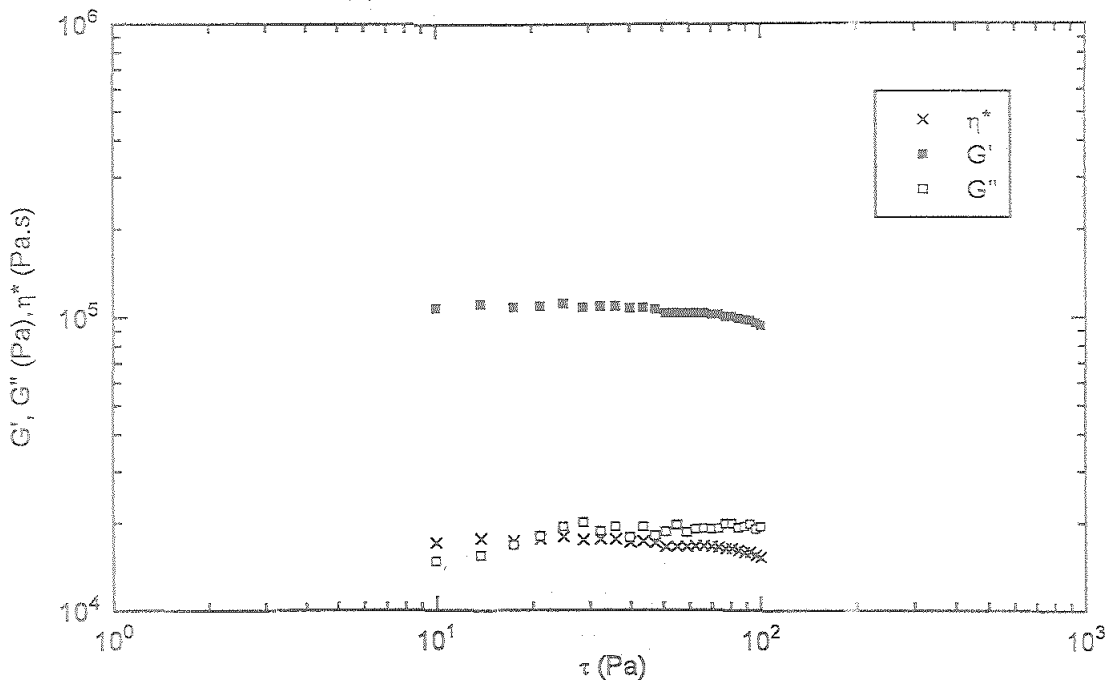


Figura A-21. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa B a 35°C.

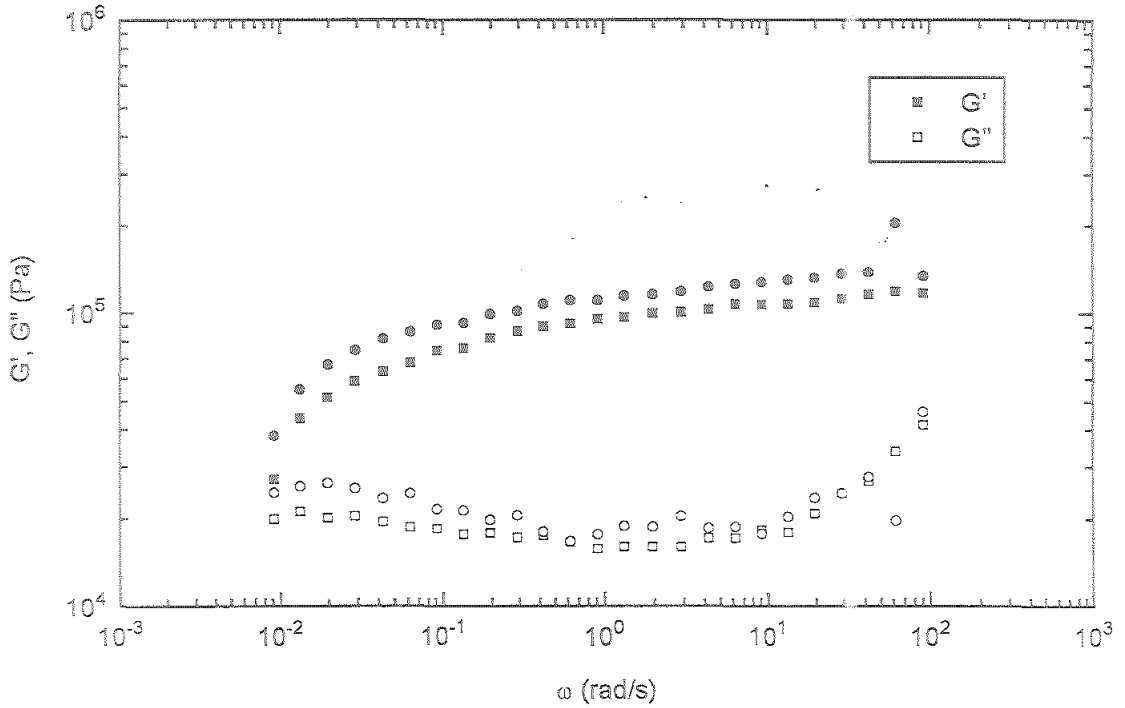


Figura A-22. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa B a 35°C.

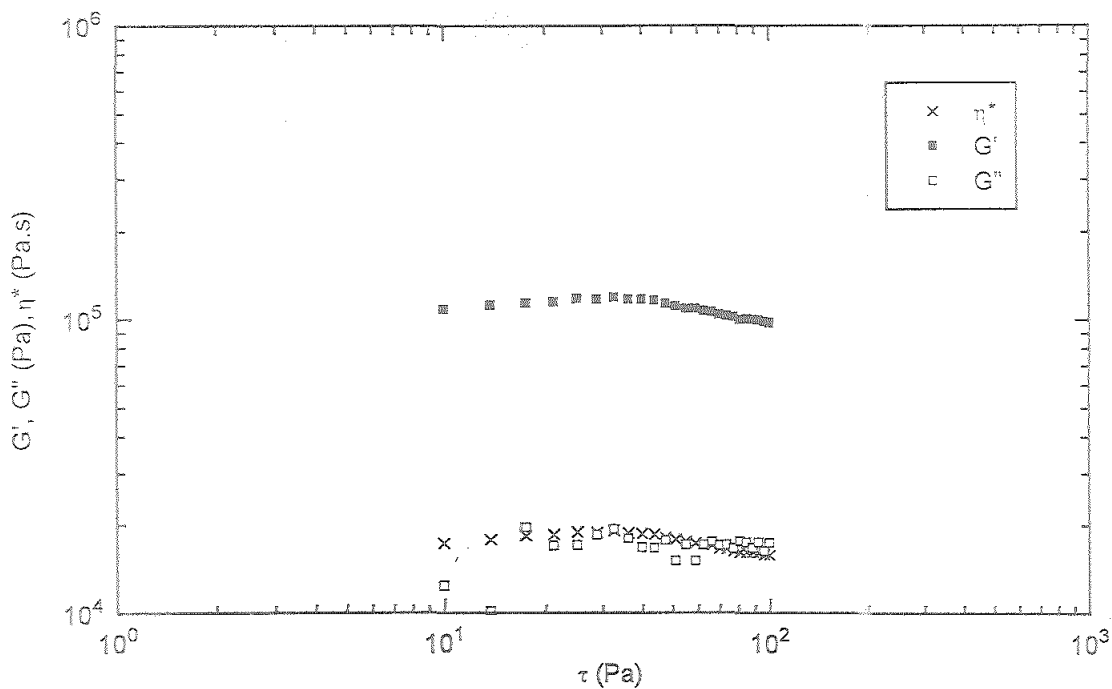


Figura A-23. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa B a 45°C .

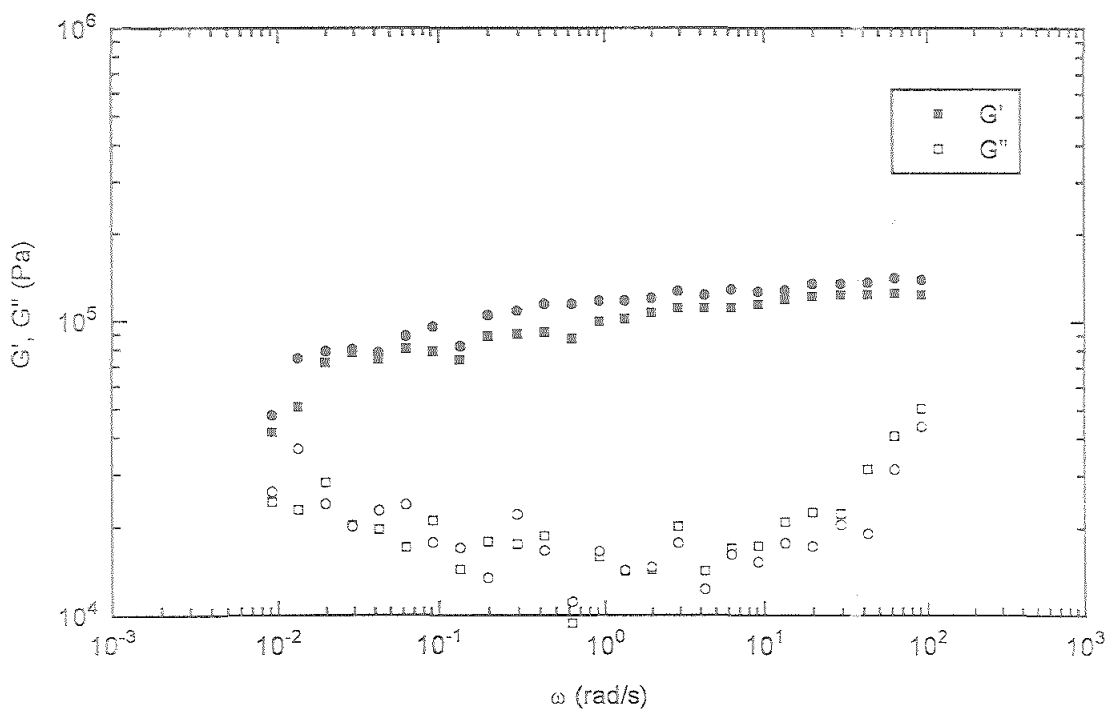


Figura A-24. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa B a 45°C .

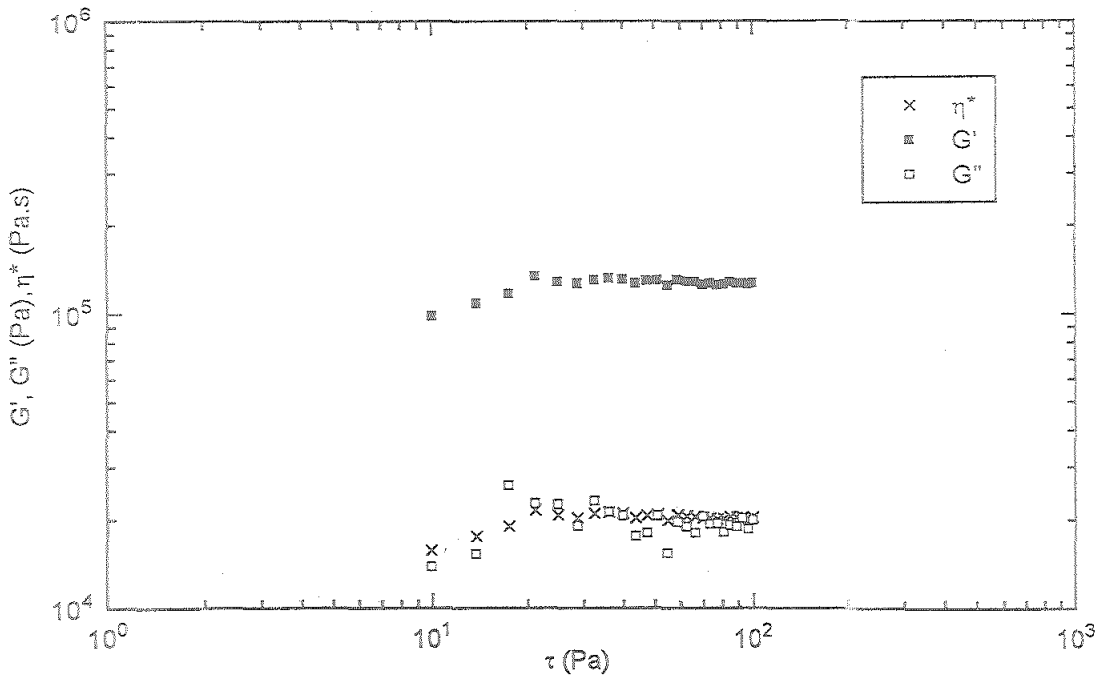


Figura A-25. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa B a 60°C.

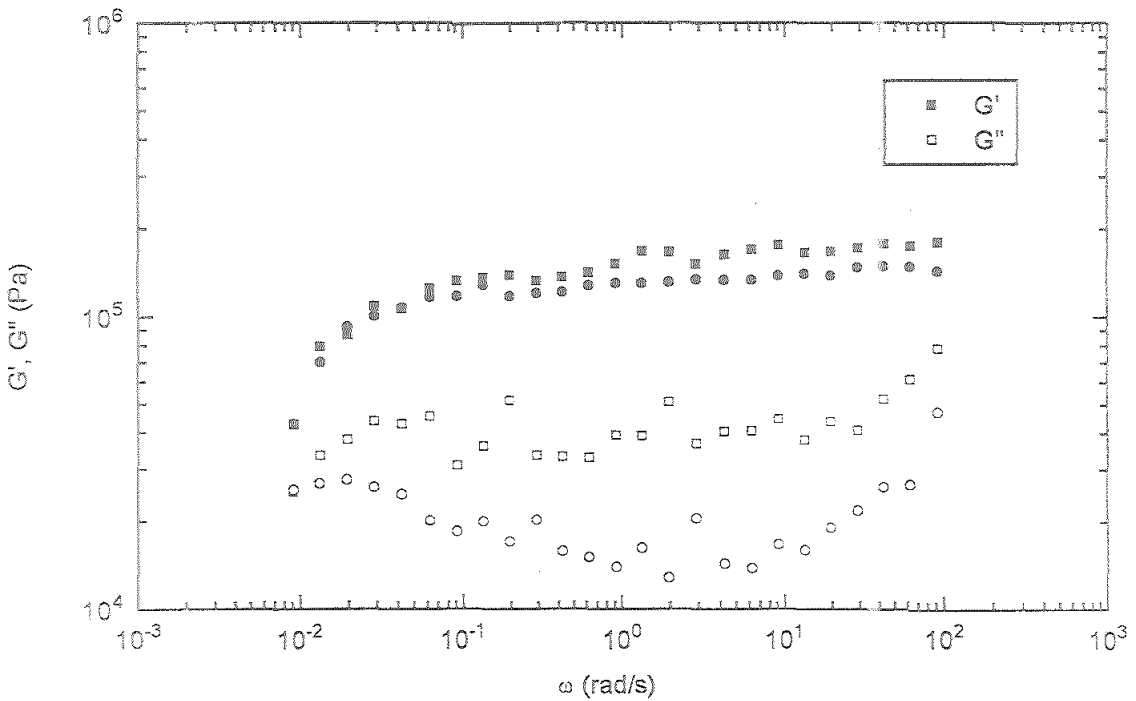


Figura A-26. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa B a 60°C.

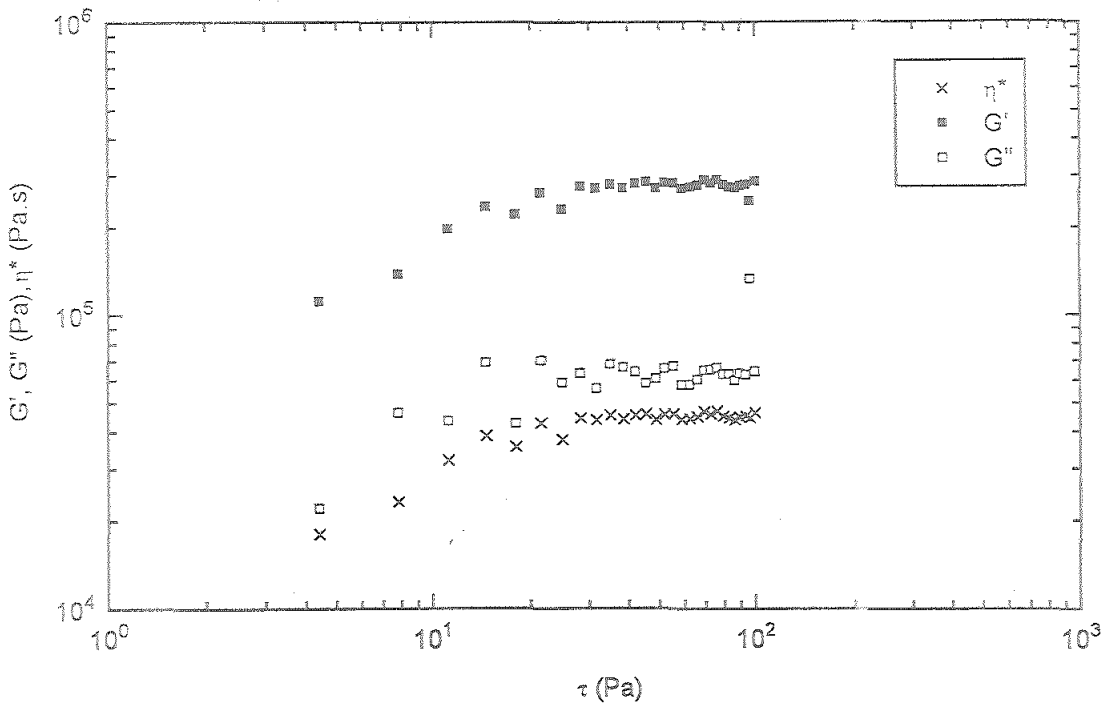


Figura A-27. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa C a 5°C.

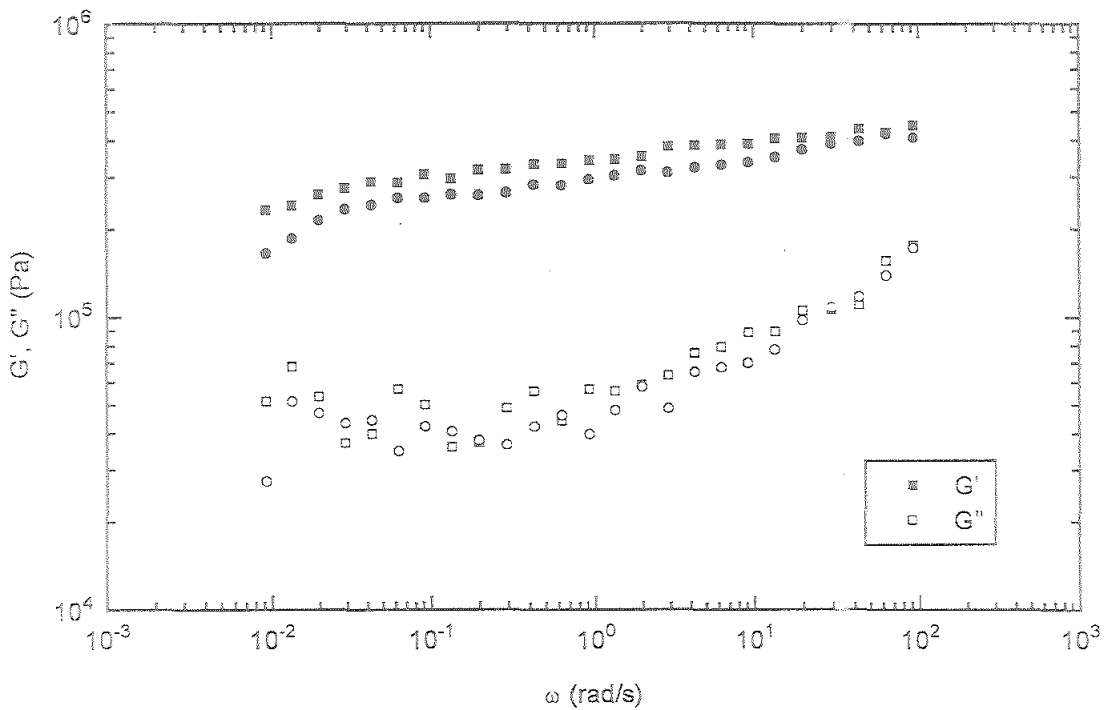


Figura A-28. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa C a 5°C.

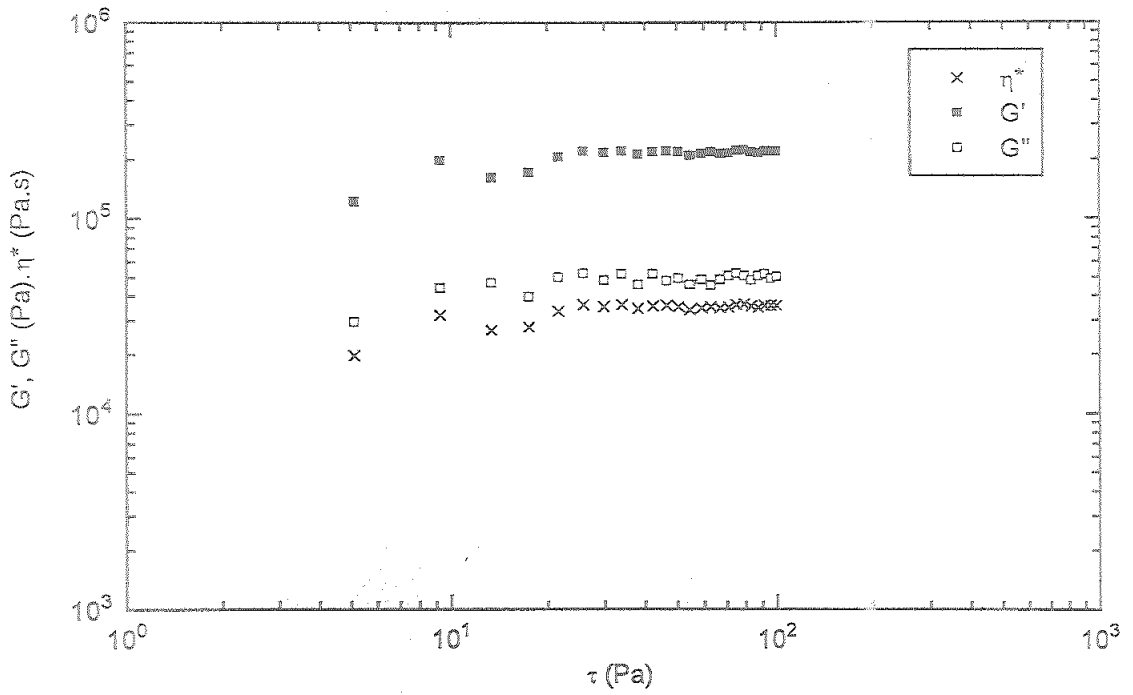


Figura A-29. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa C a 15°C.

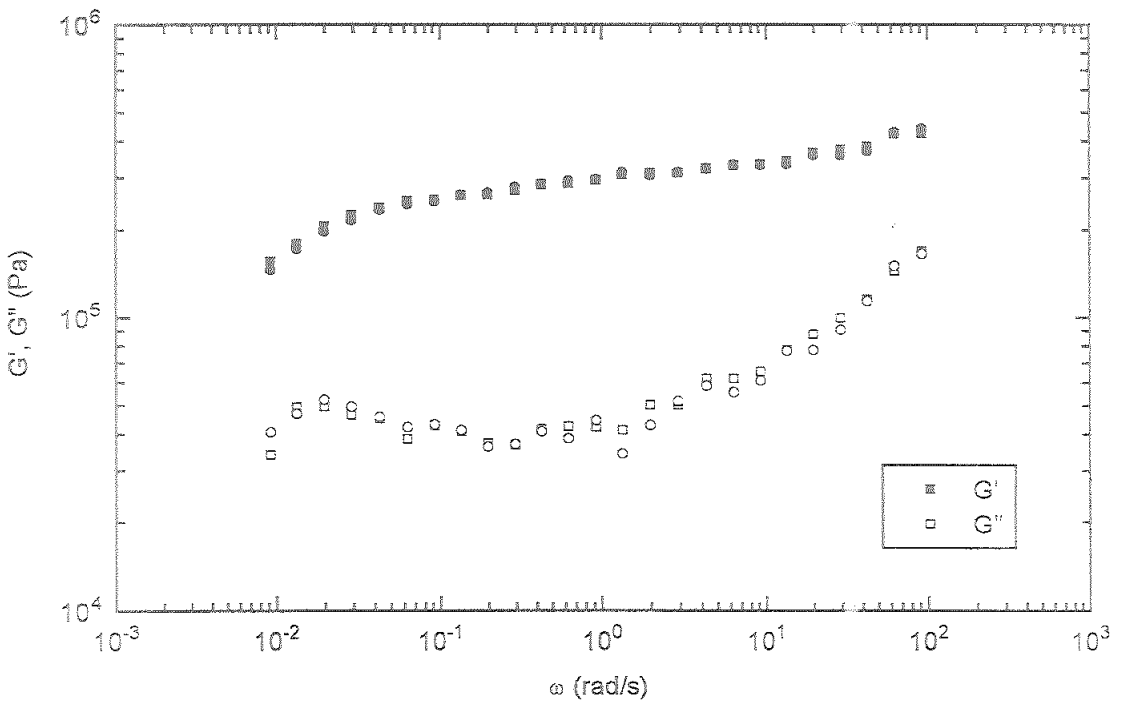


Figura A-30. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa C a 15°C.

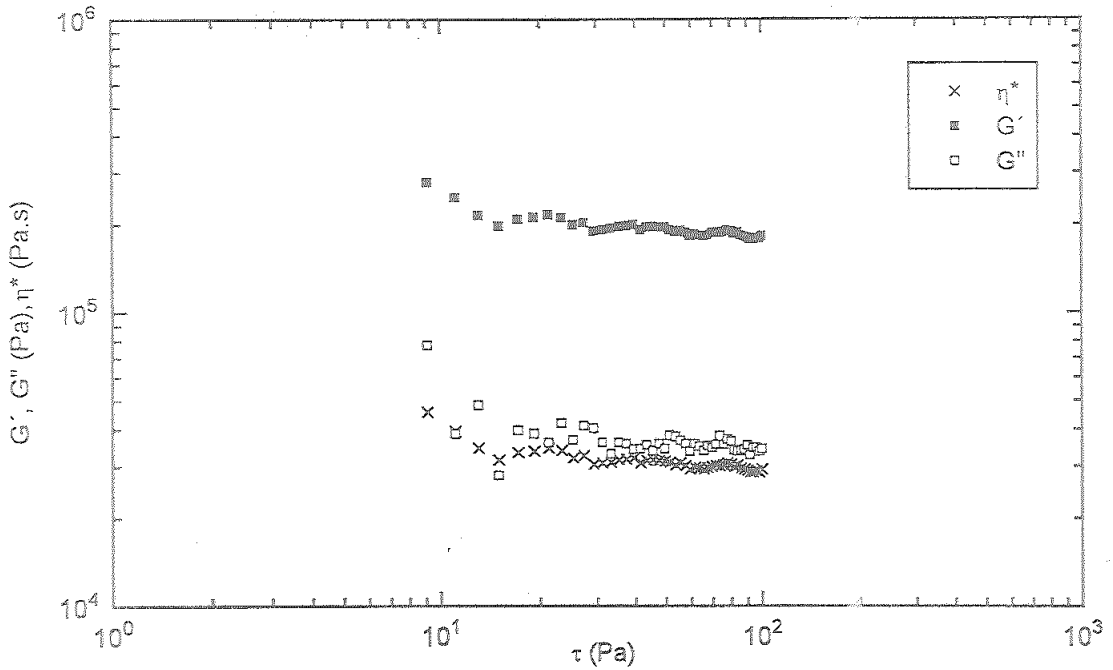


Figura A-31. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa C a 25°C.

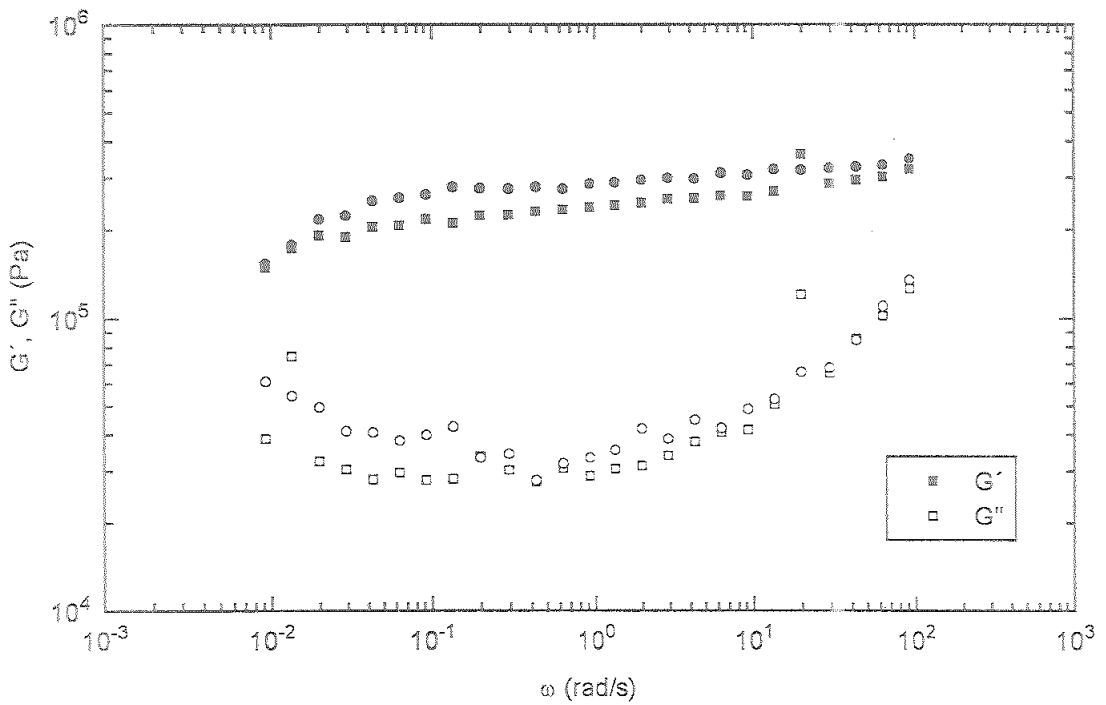


Figura A-32. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa C a 25°C.

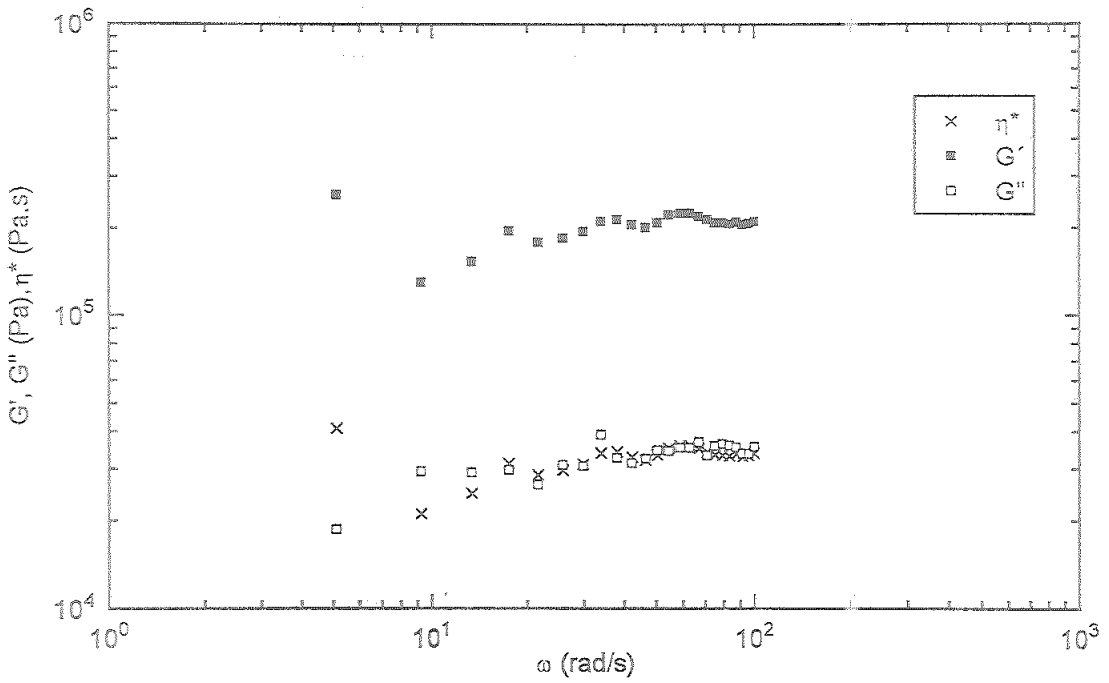


Figura A-33. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa C a 35°C.

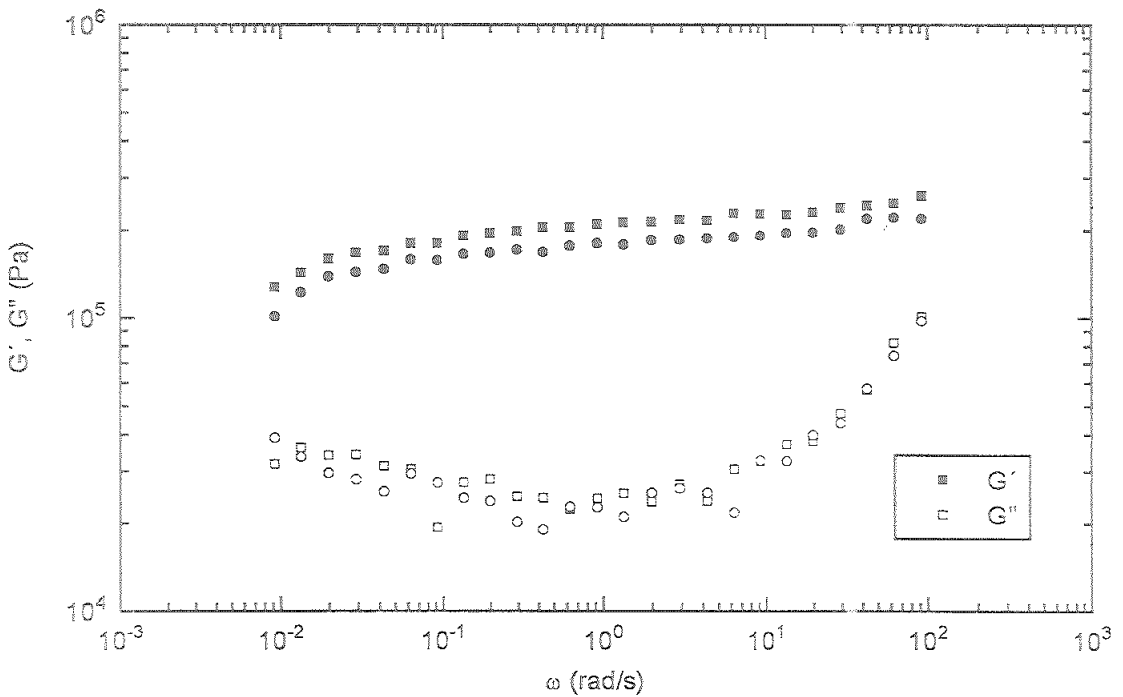


Figura A-34. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa C a 35°C.

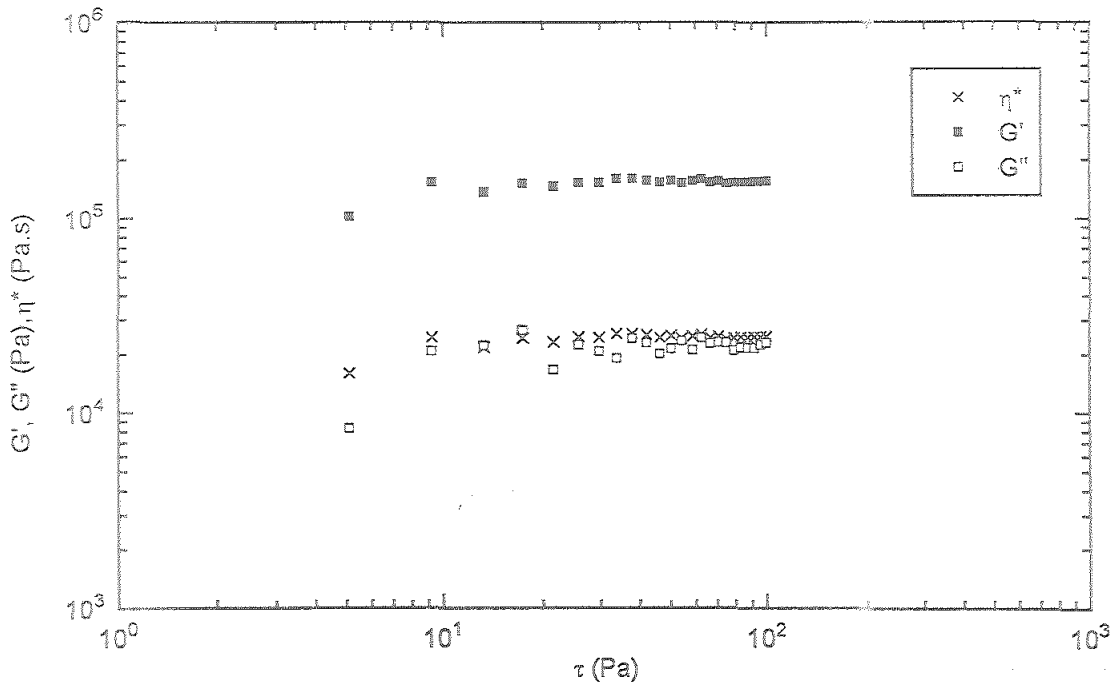


Figura A-35. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa C a 45°C.

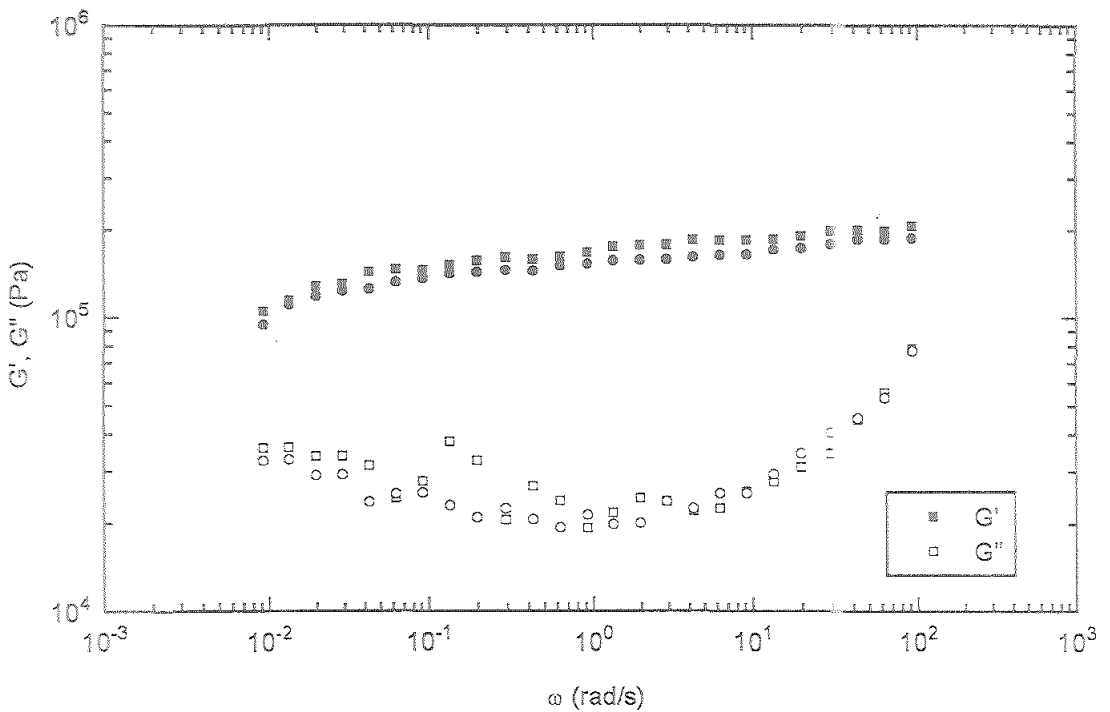


Figura A-36. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa C a 45°C.

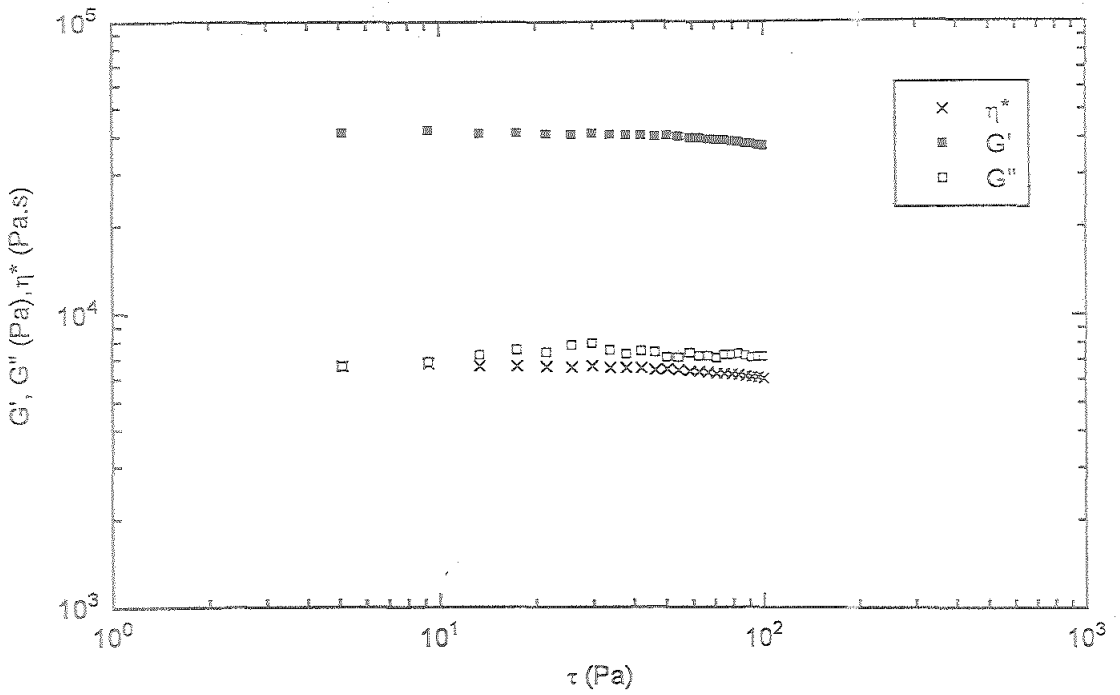


Figura A-37. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa C a 60°C .

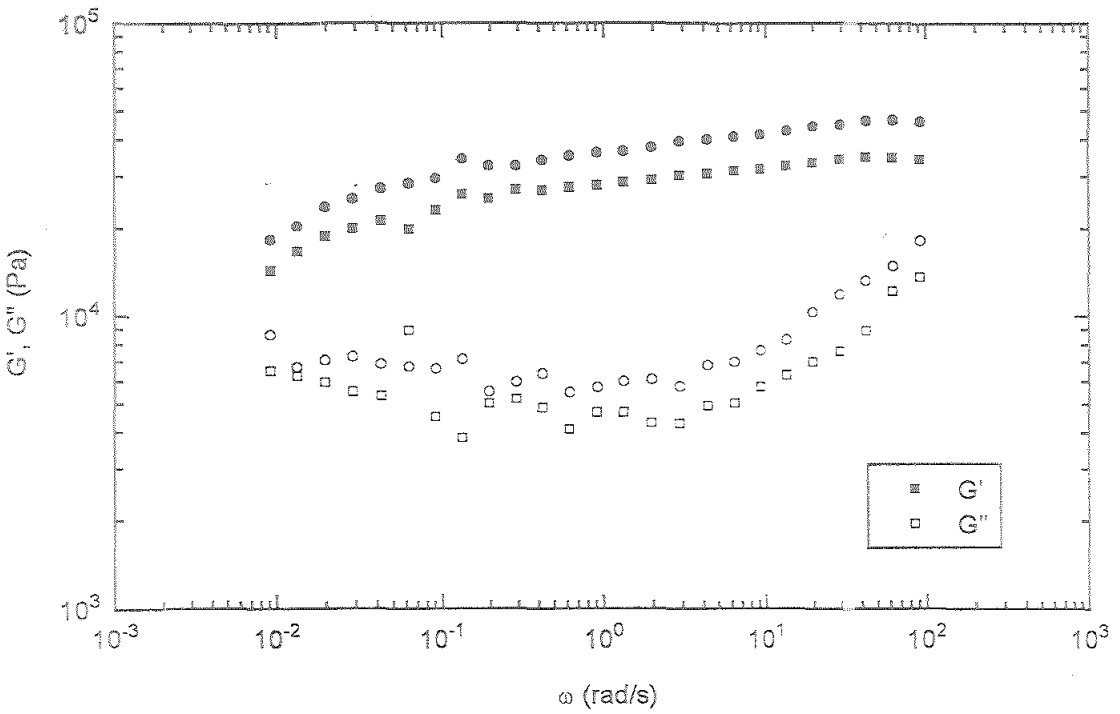


Figura A-38. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa C a 60°C .

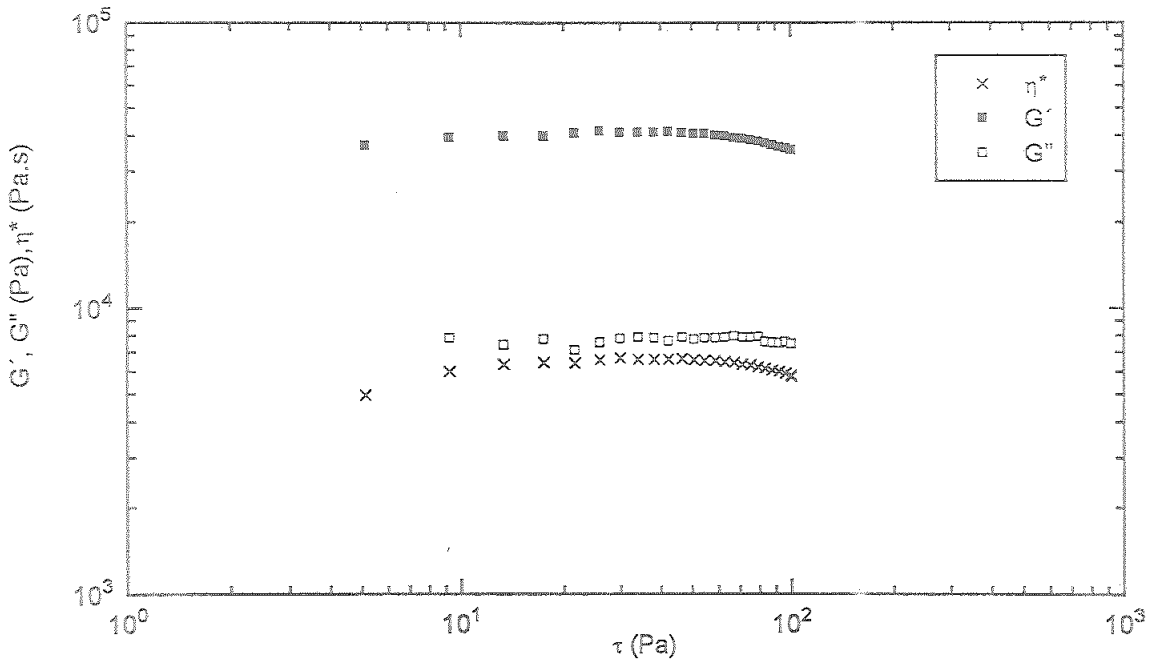


Figura A-39. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa C a 80°C .

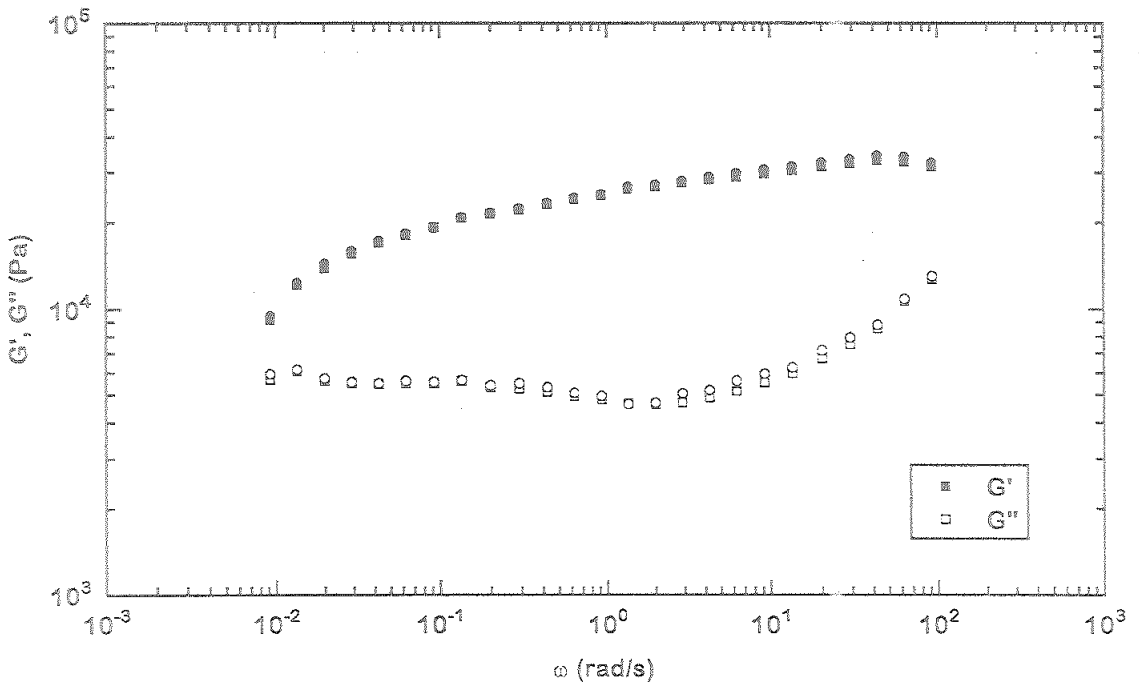


Figura A-40. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en función de la frecuencia para la grasa C a 80°C .

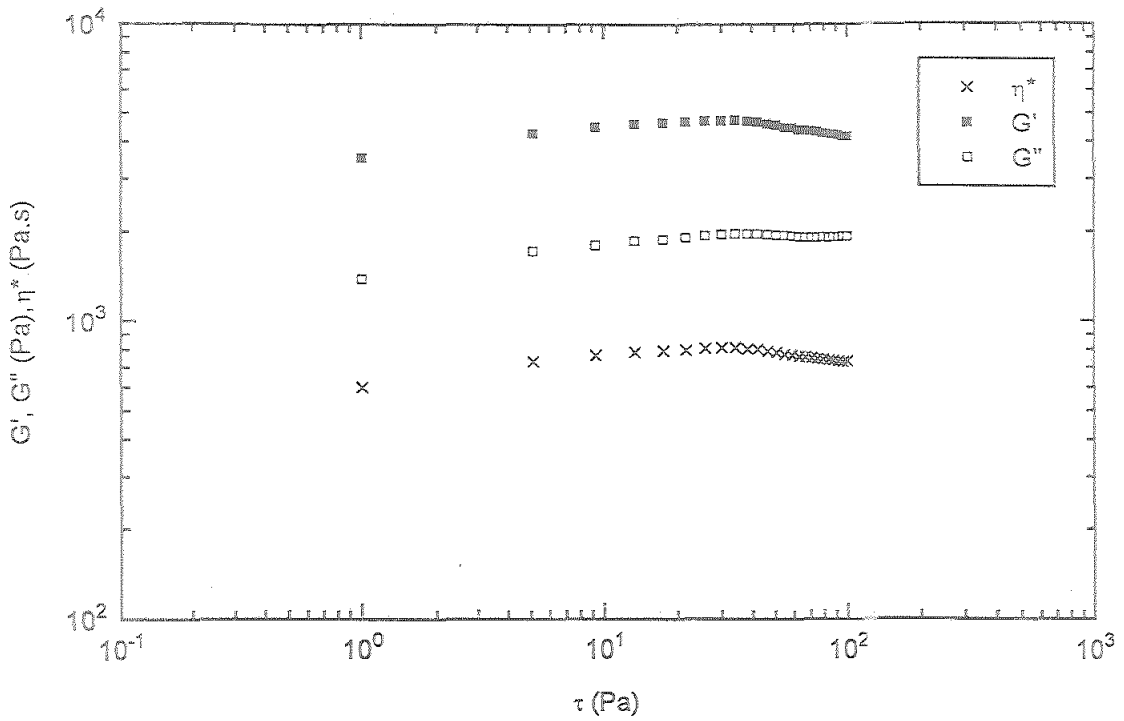


Figura A-41. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad completa (η^*) en función del esfuerzo para la grasa D a 5°C.

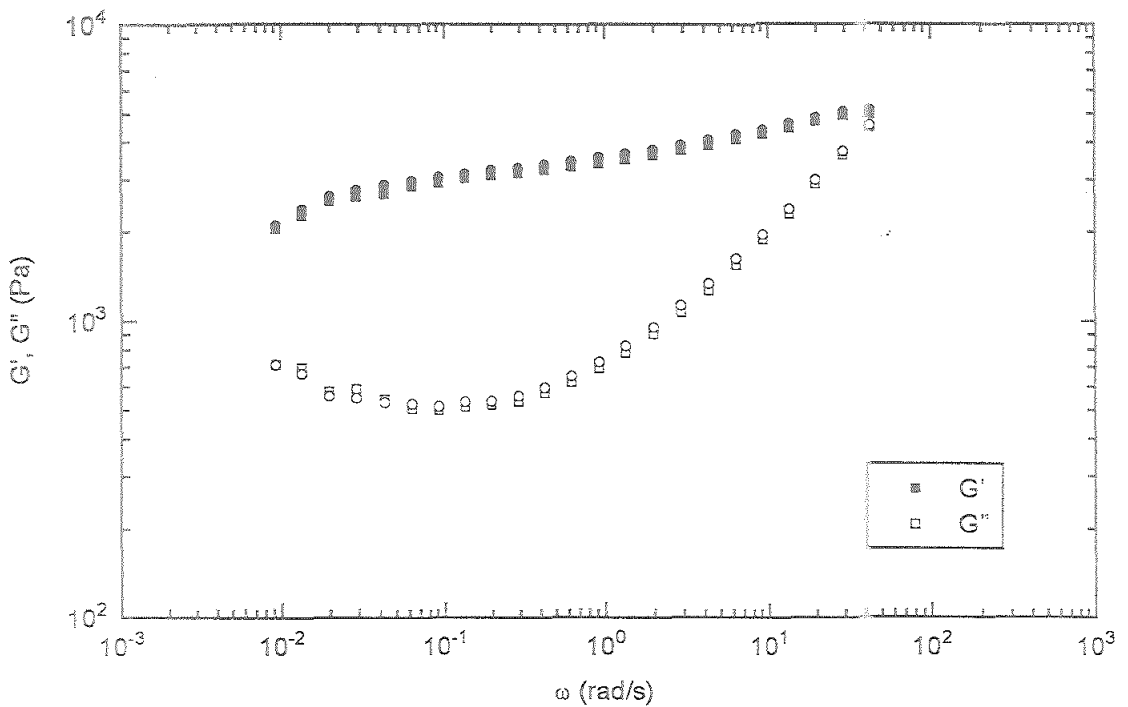


Figura A-42. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa D a 5°C.

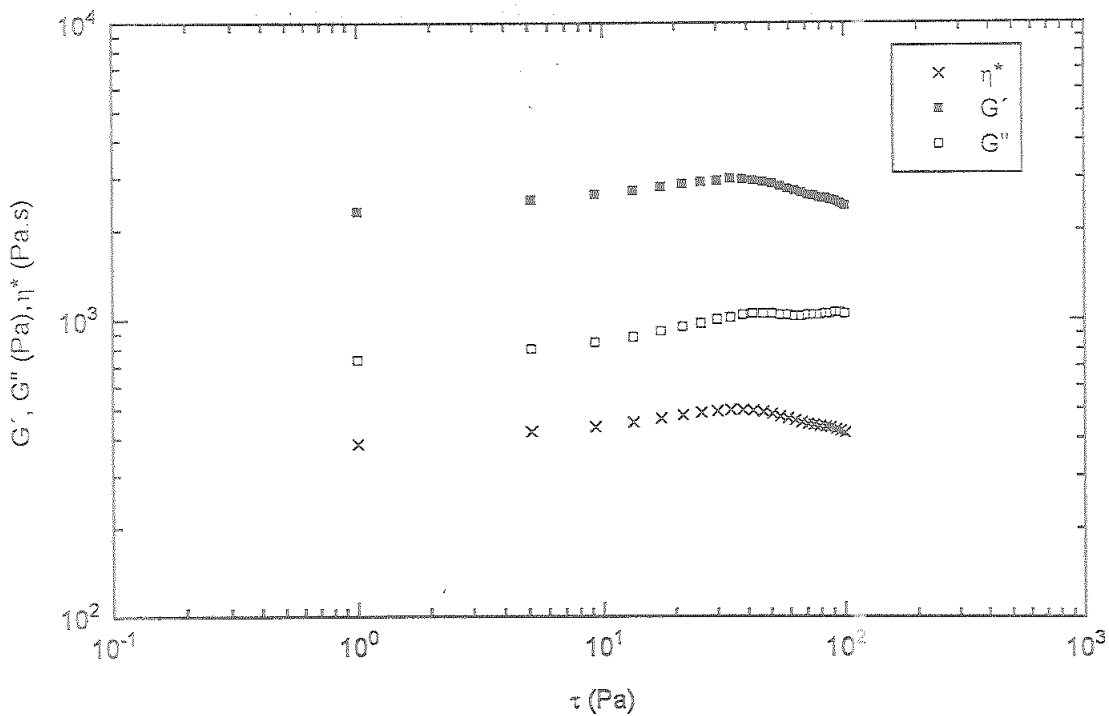


Figura A-43. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa D a 15°C.

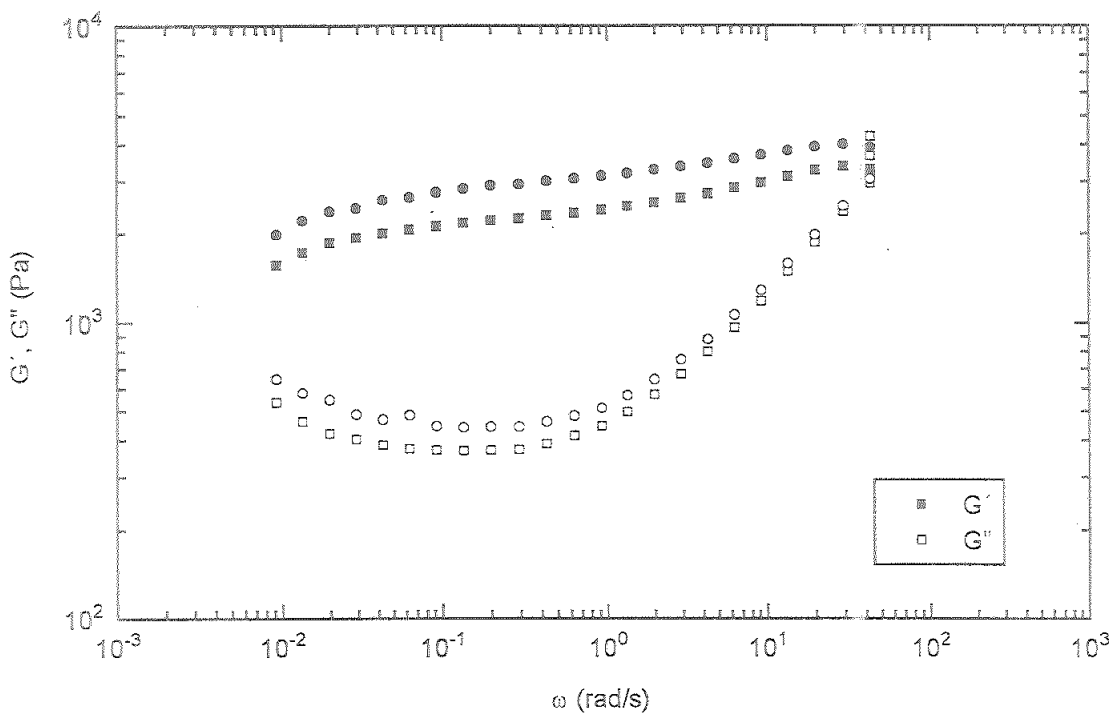


Figura A-44. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa D a 15°C.

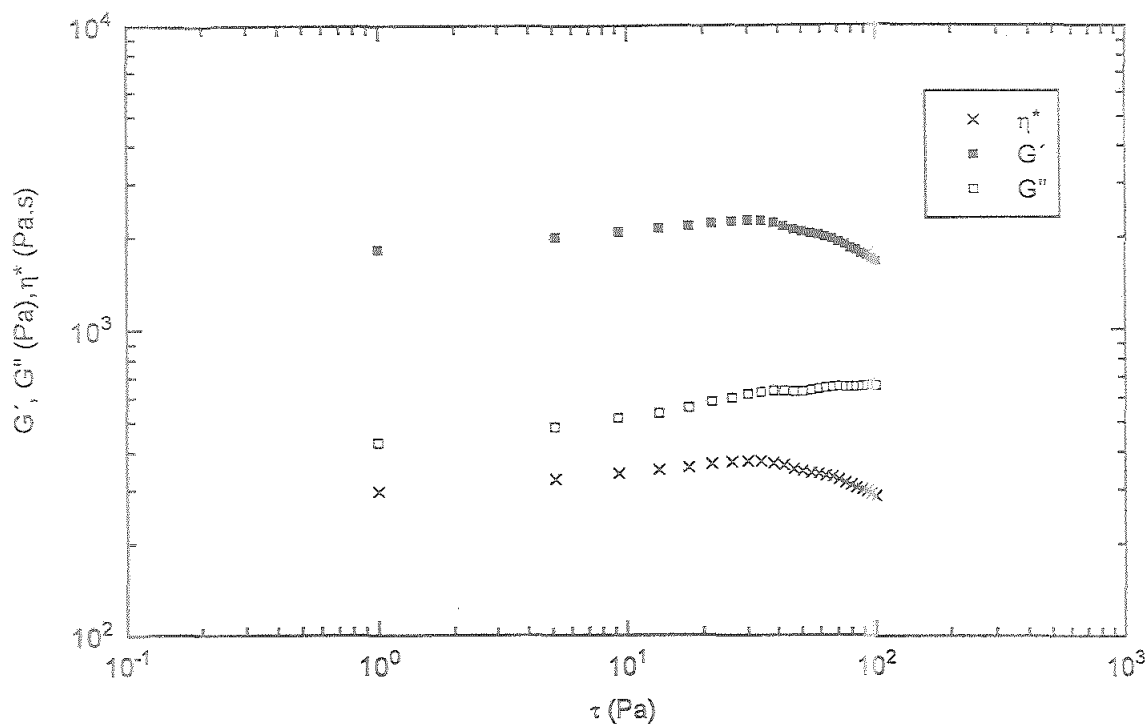


Figura A-45. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa D a 25°C.

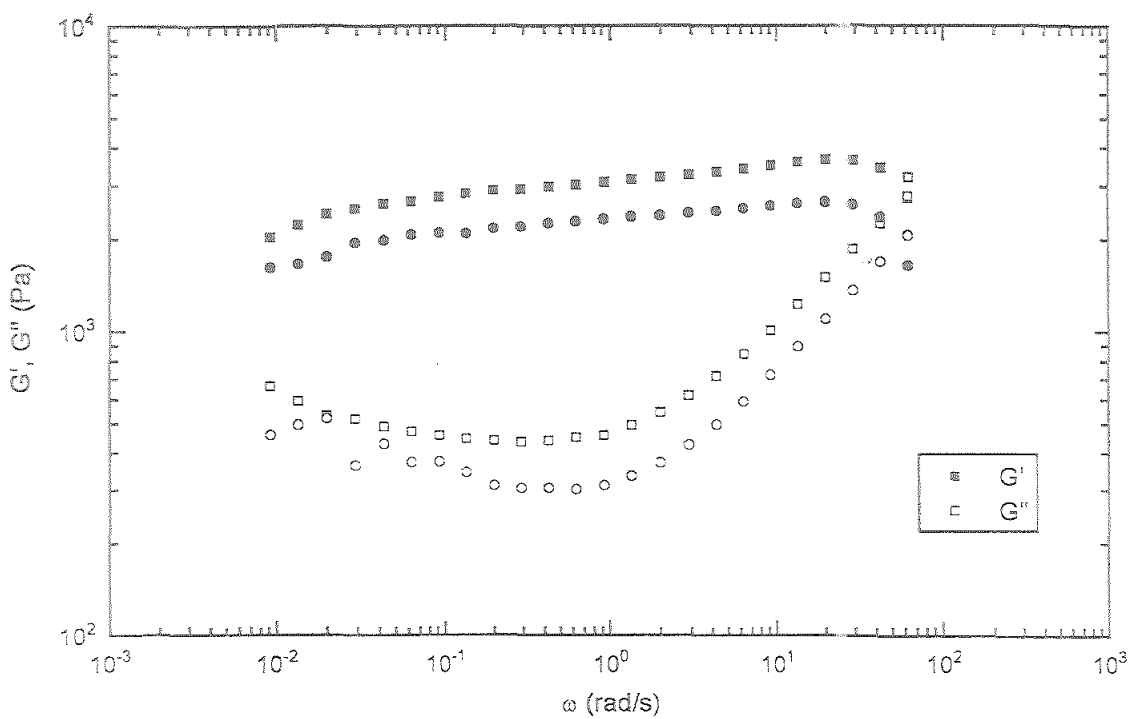


Figura A-46. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa D a 25°C.

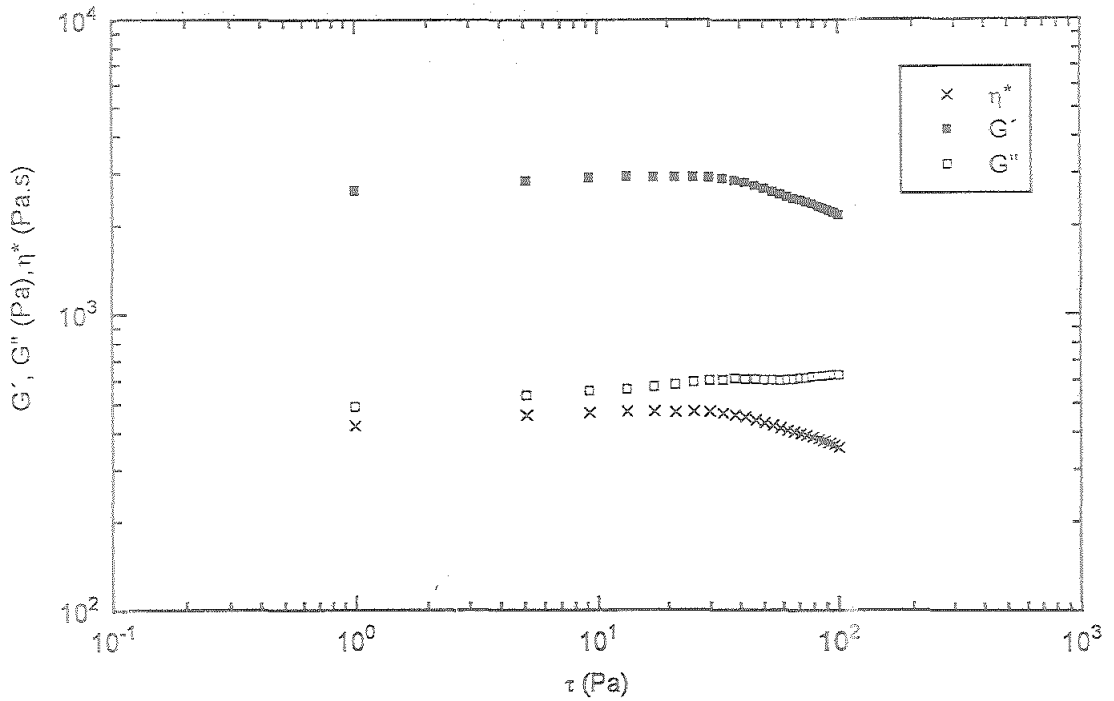


Figura A-47. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdida (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa D a 35°C.

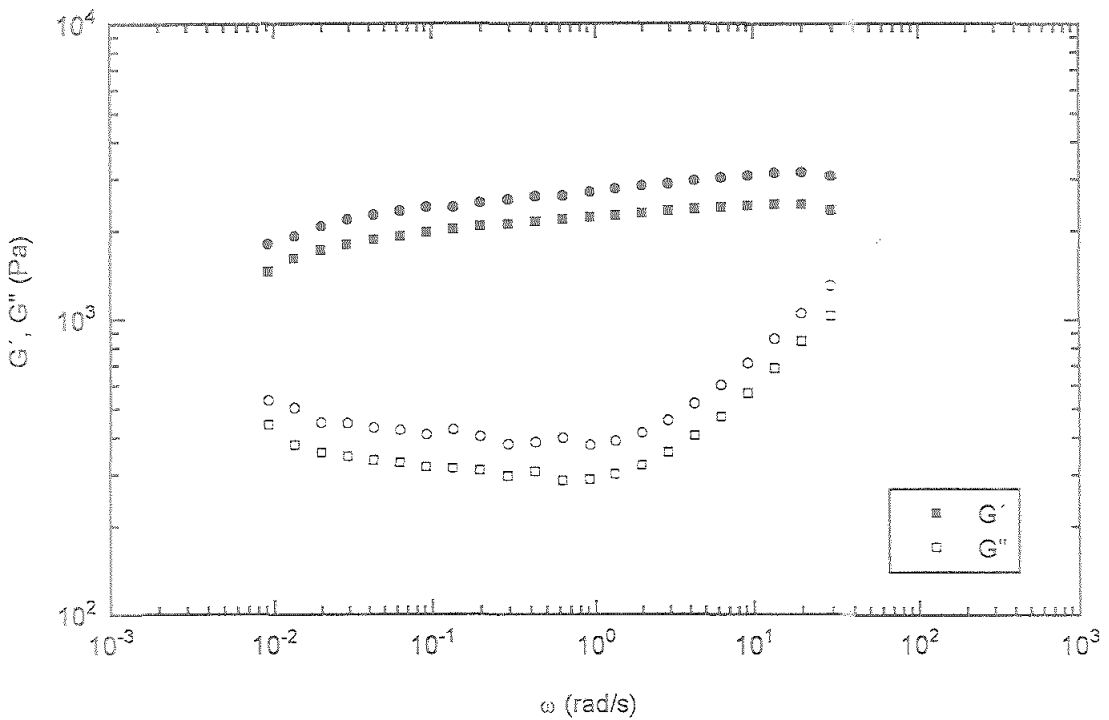


Figura A-48. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa D a 35°C

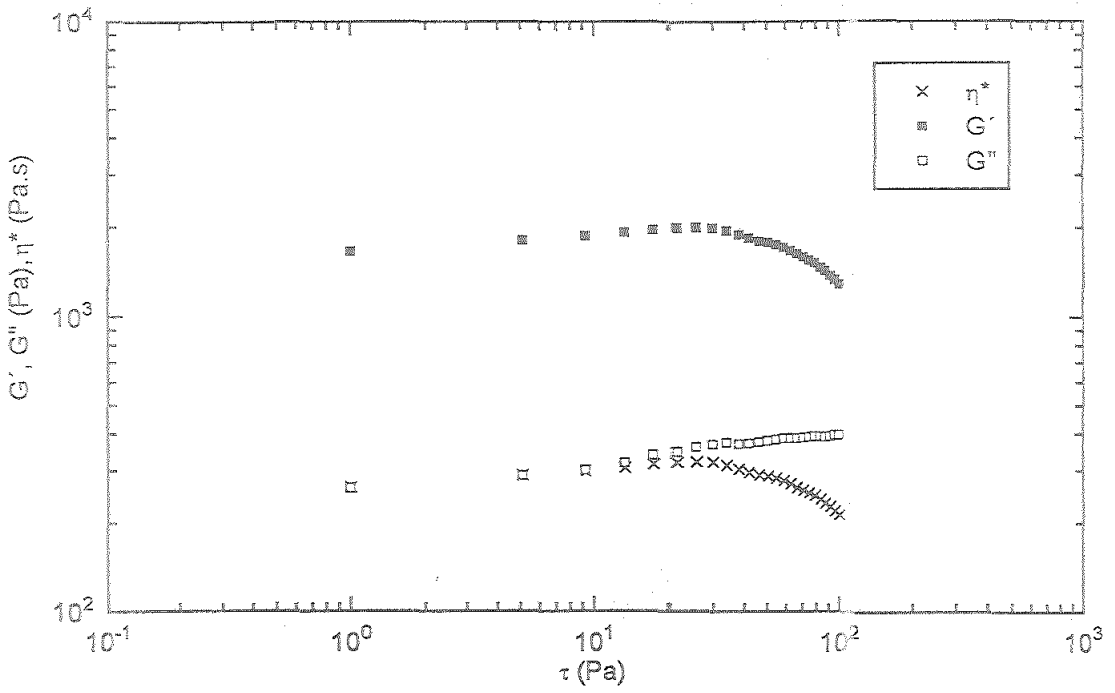


Figura A-49. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa D a 45°C .

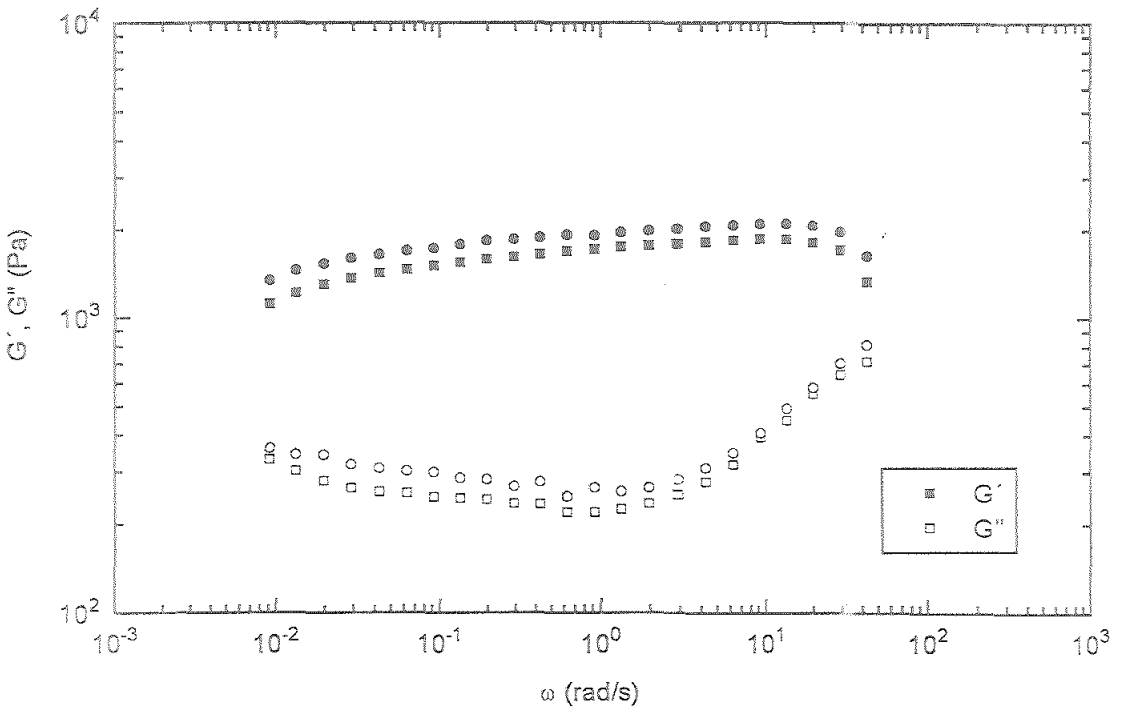


Figura A-50. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa D a 45°C .

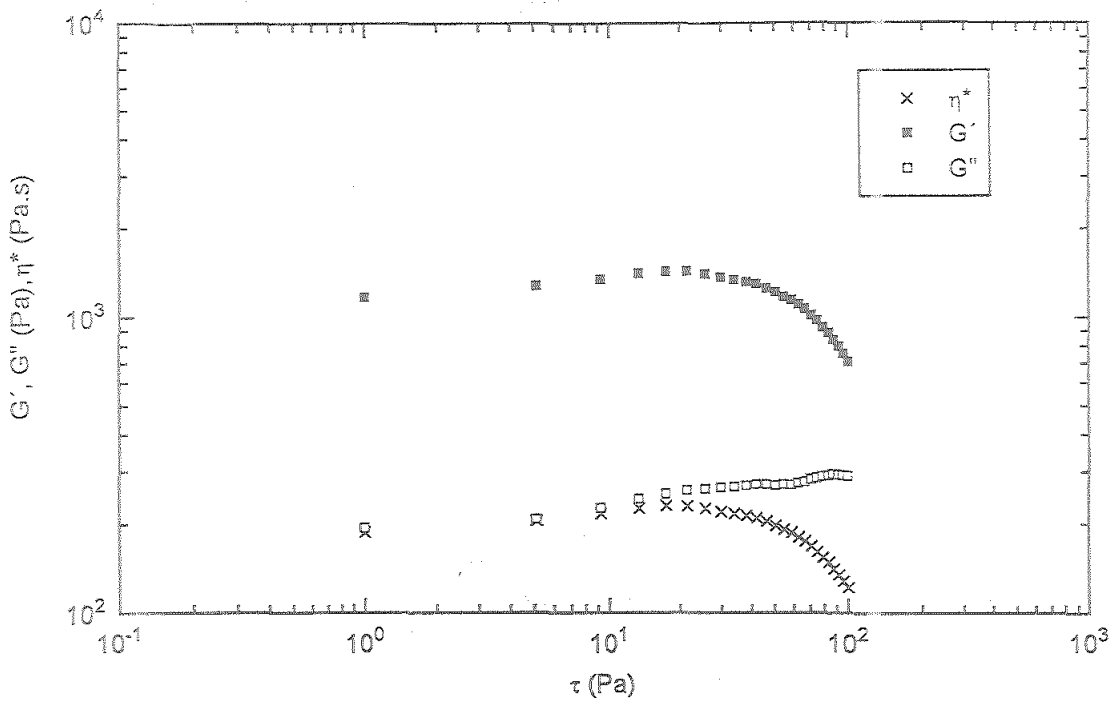


Figura A-51. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa D a 60°C.

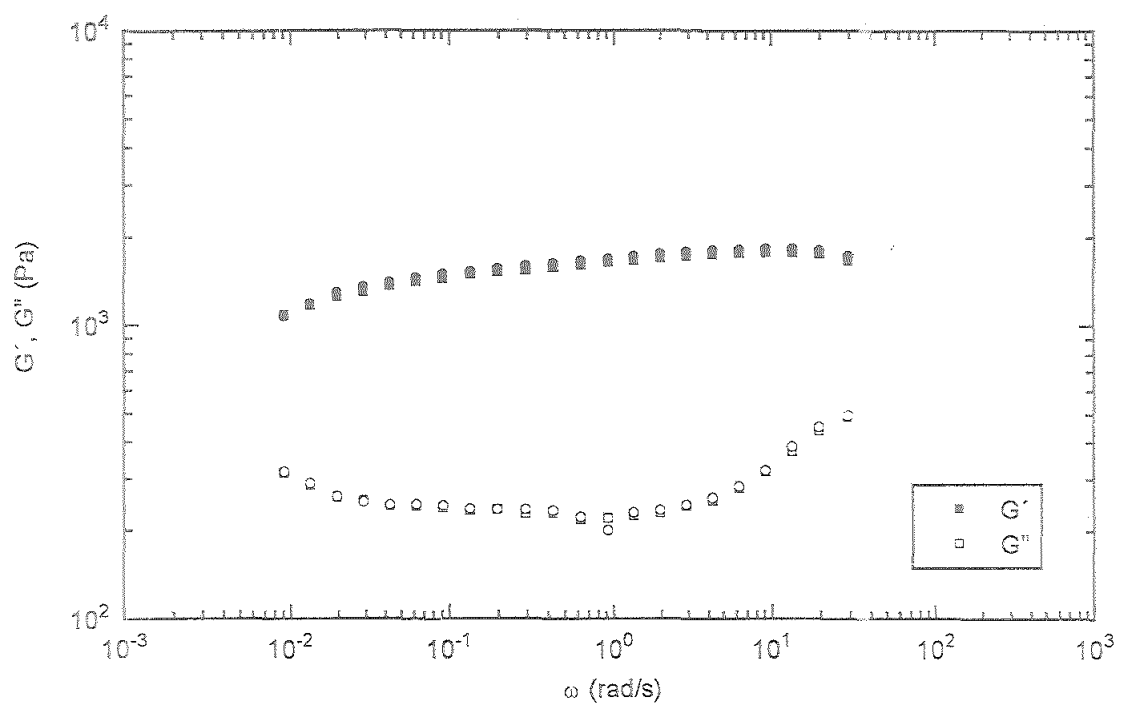


Figura A-52. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa D a 60°C.

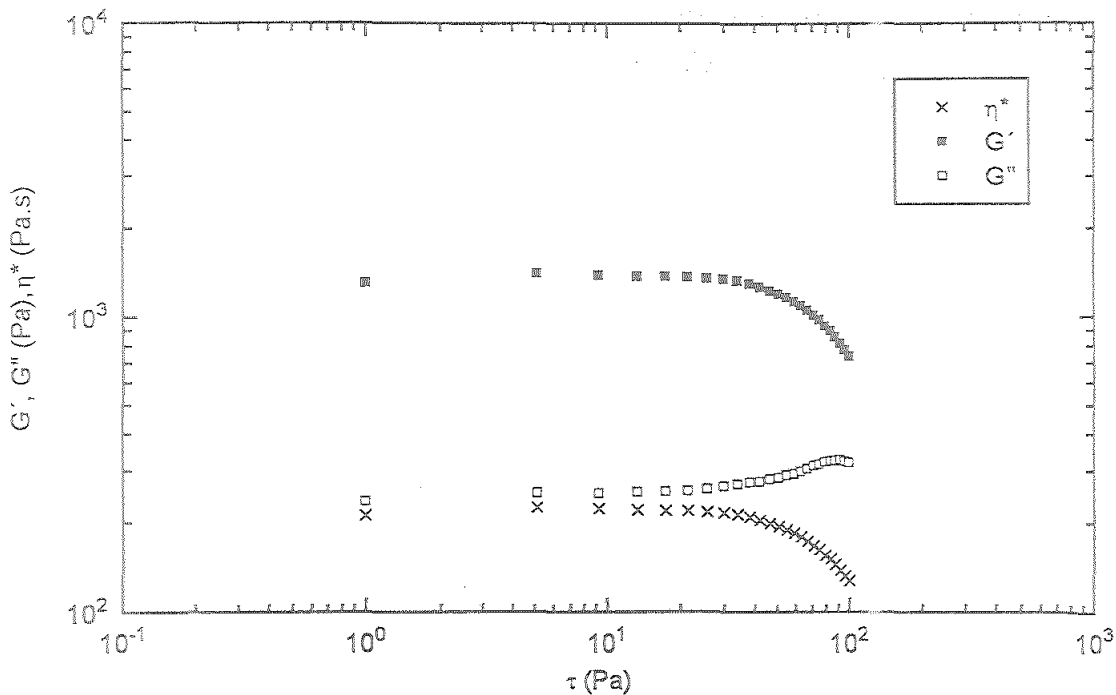


Figura A-53. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa D a 80°C.

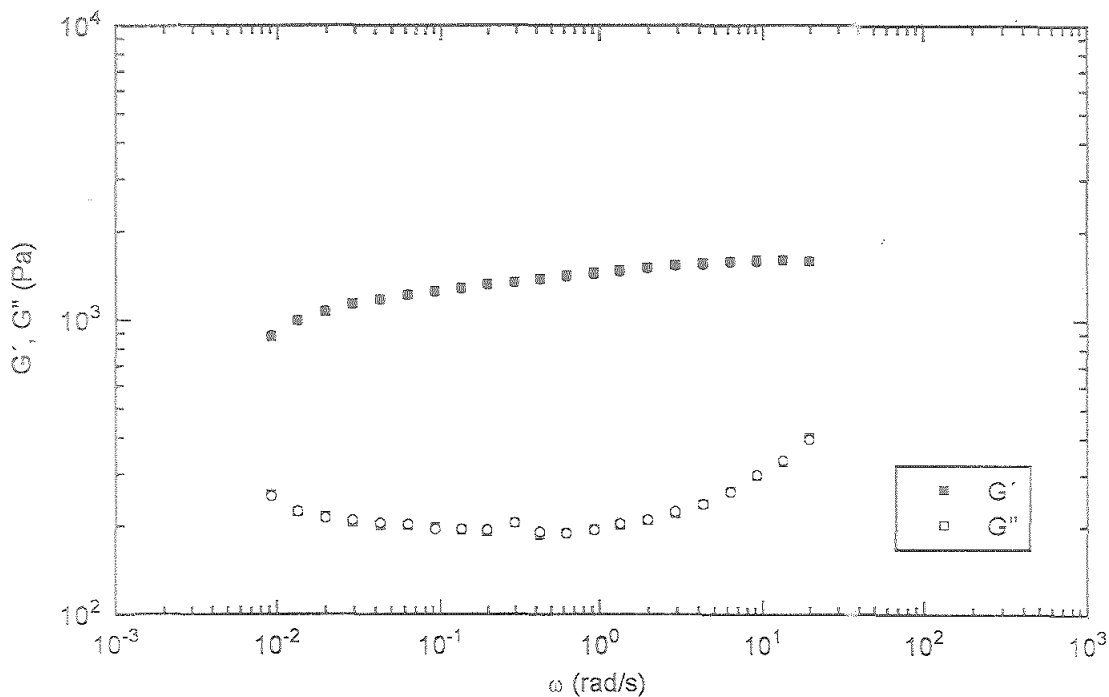


Figura A-54. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa D a 80°C.

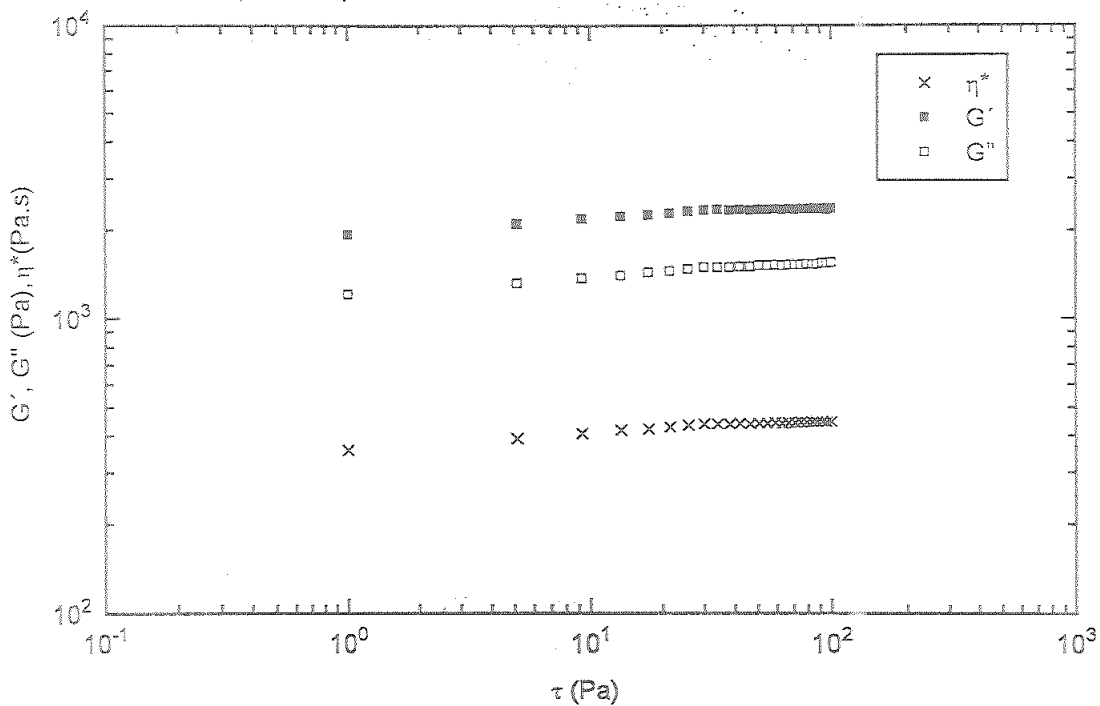


Figura A-55. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa E a 5°C.

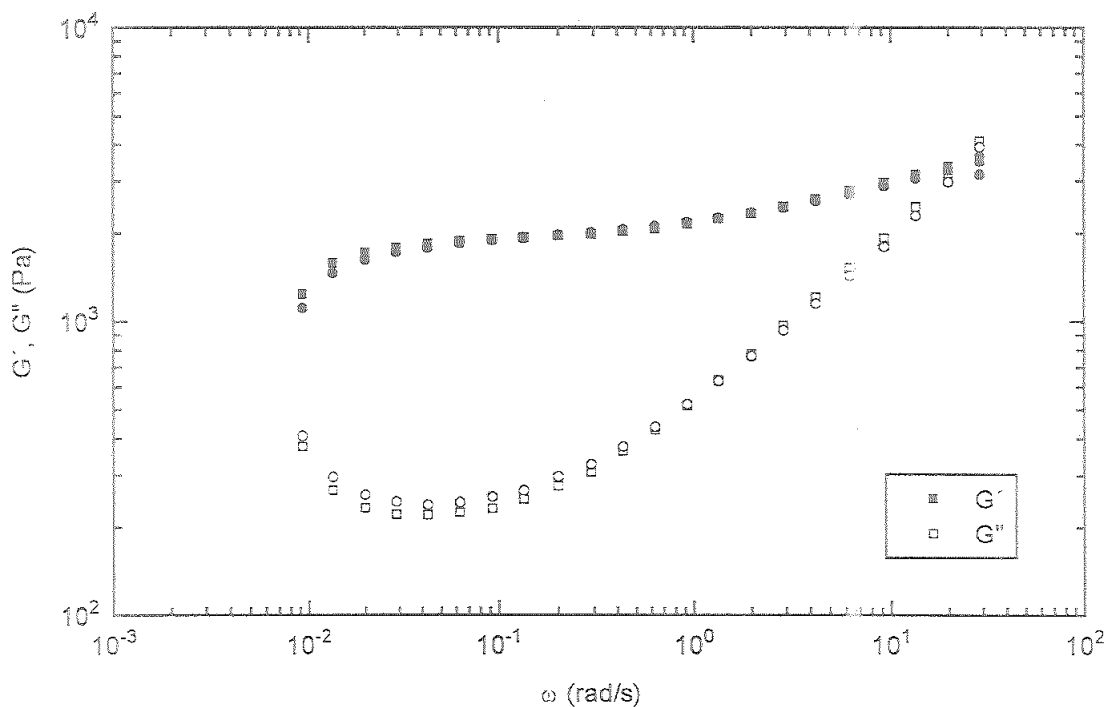


Figura A-56. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa E a 5°C

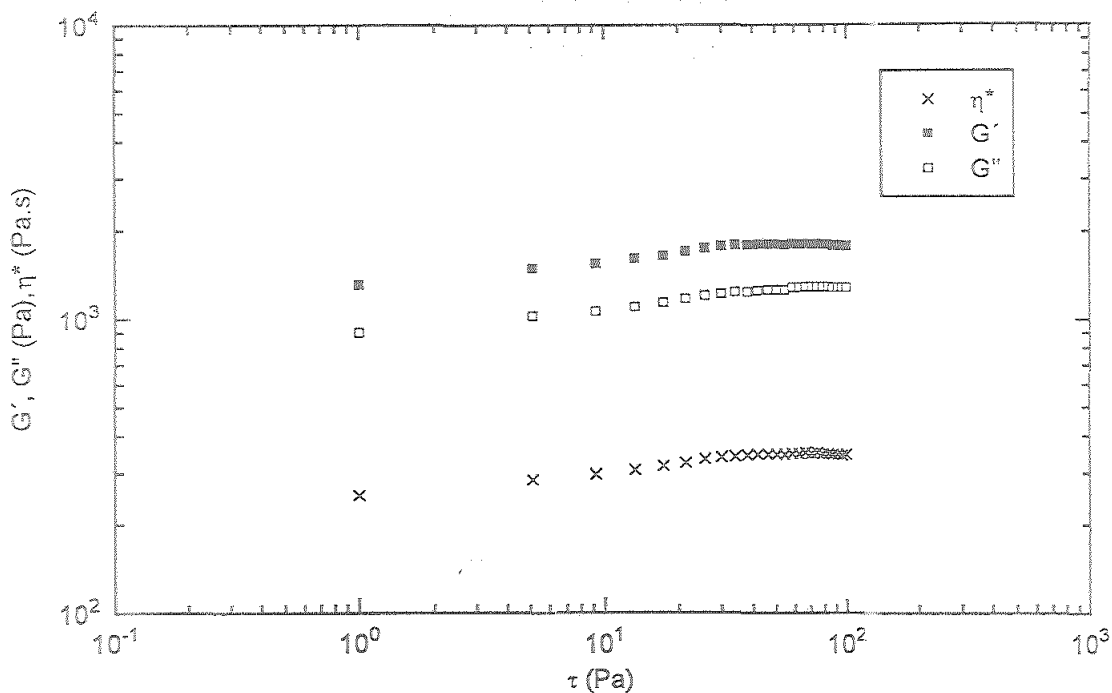


Figura A-57. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa E a 15°C.

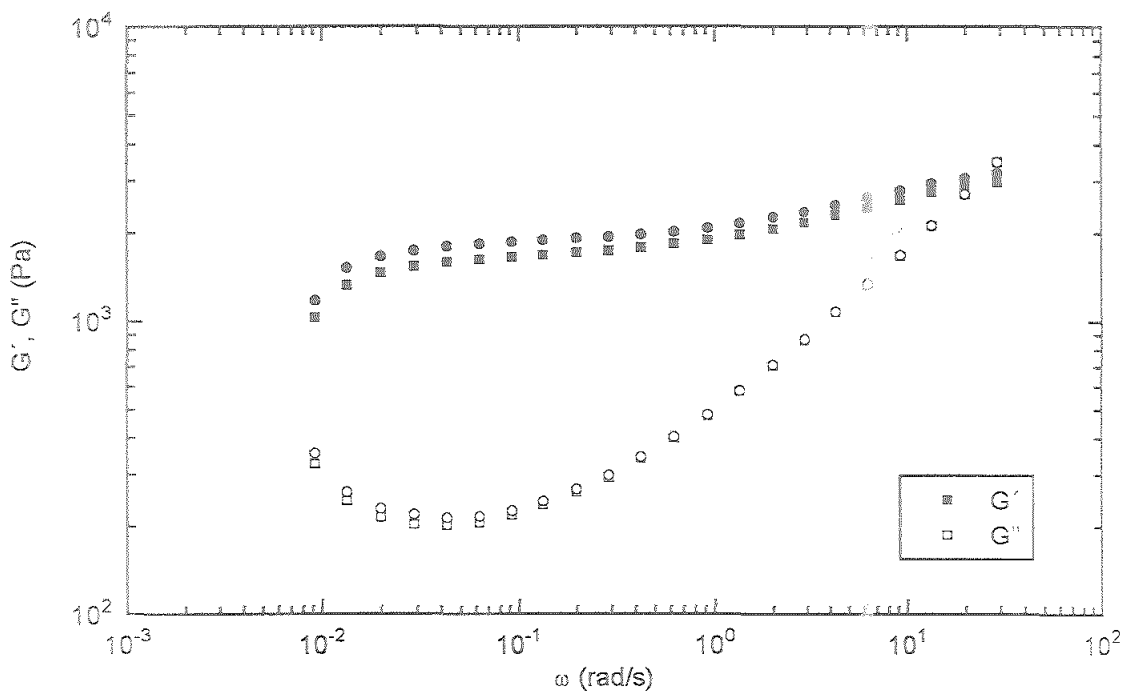


Figura A-58. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa E a 15°C.

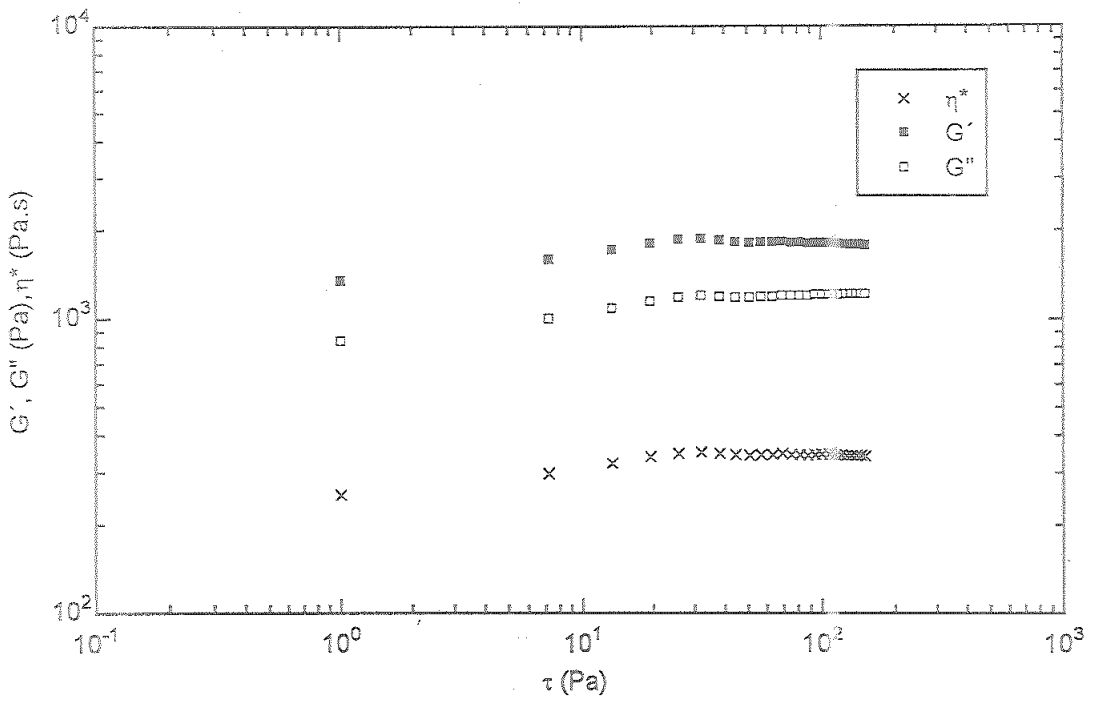


Figura A-59. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa E a 25°C.

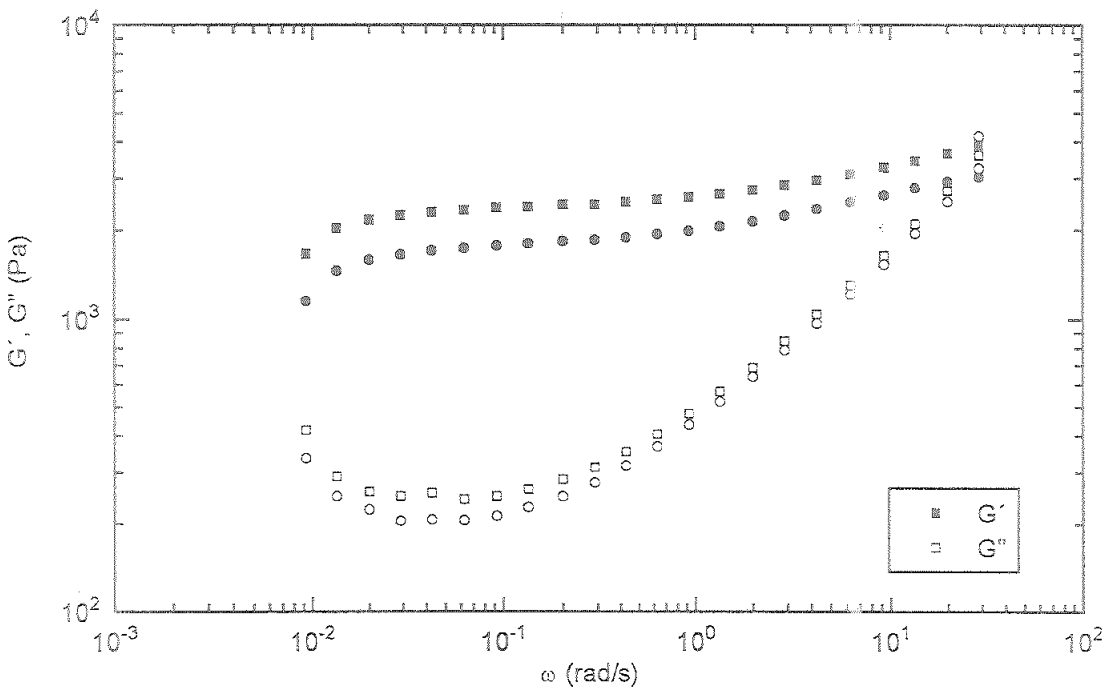


Figura A-60. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa E a 25°C.

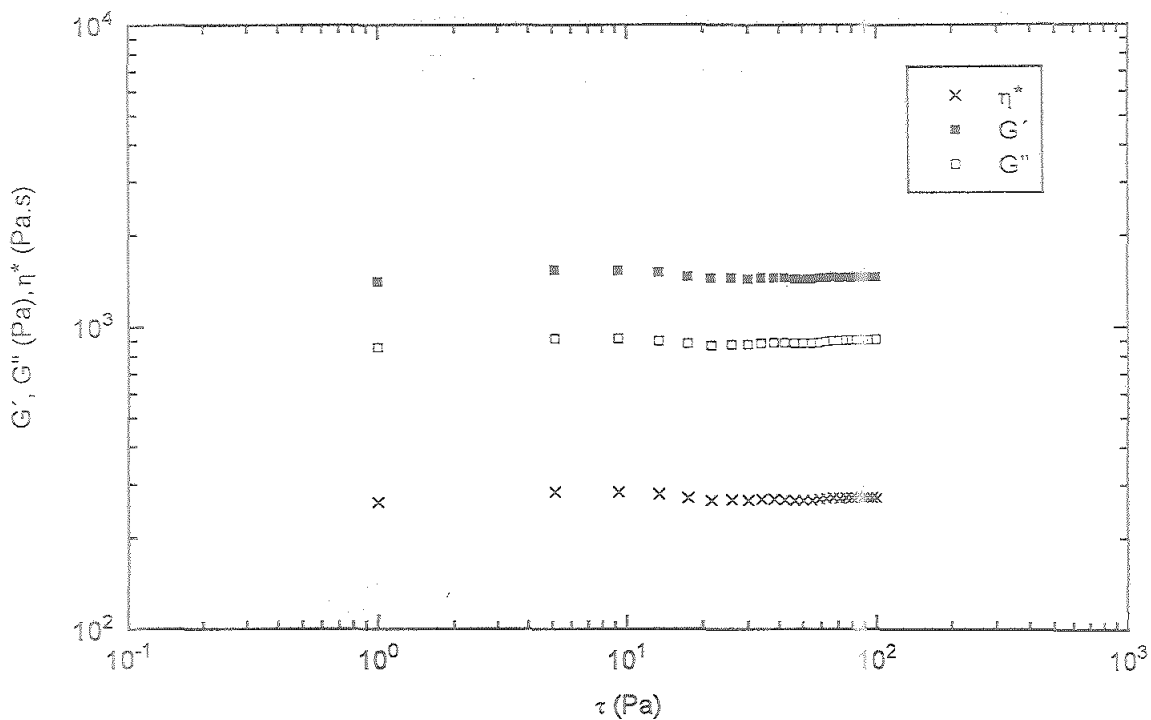


Figura A-61. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa E a 35°C.

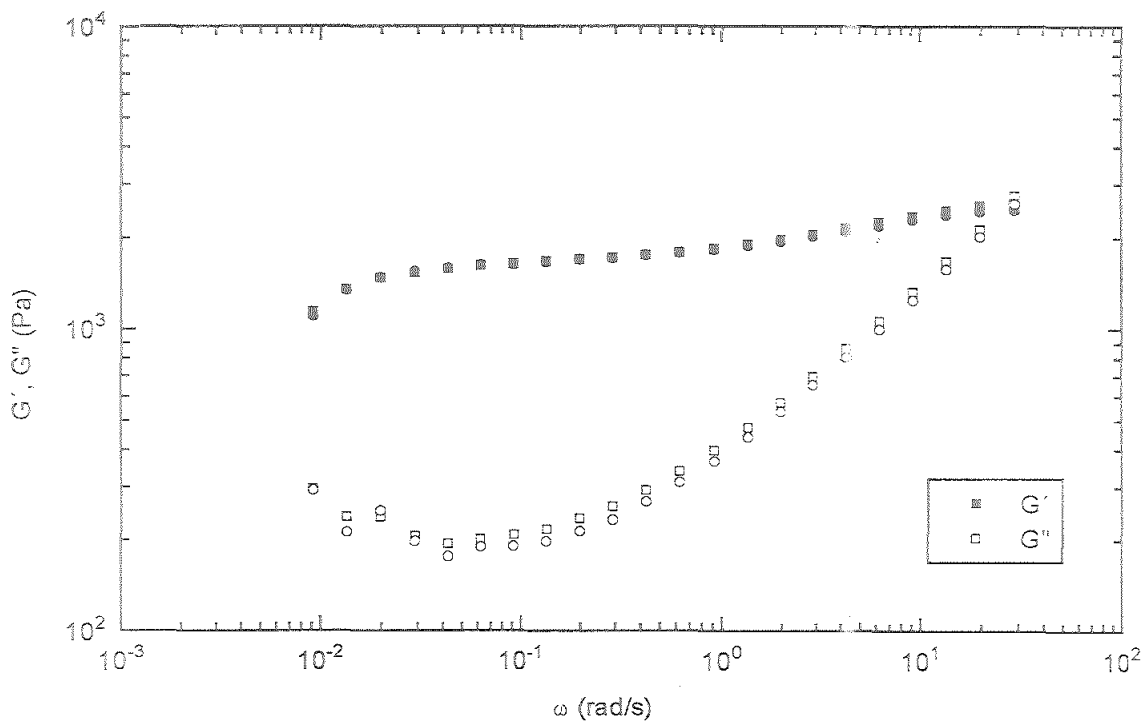


Figura A-62. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa E a 35°C.

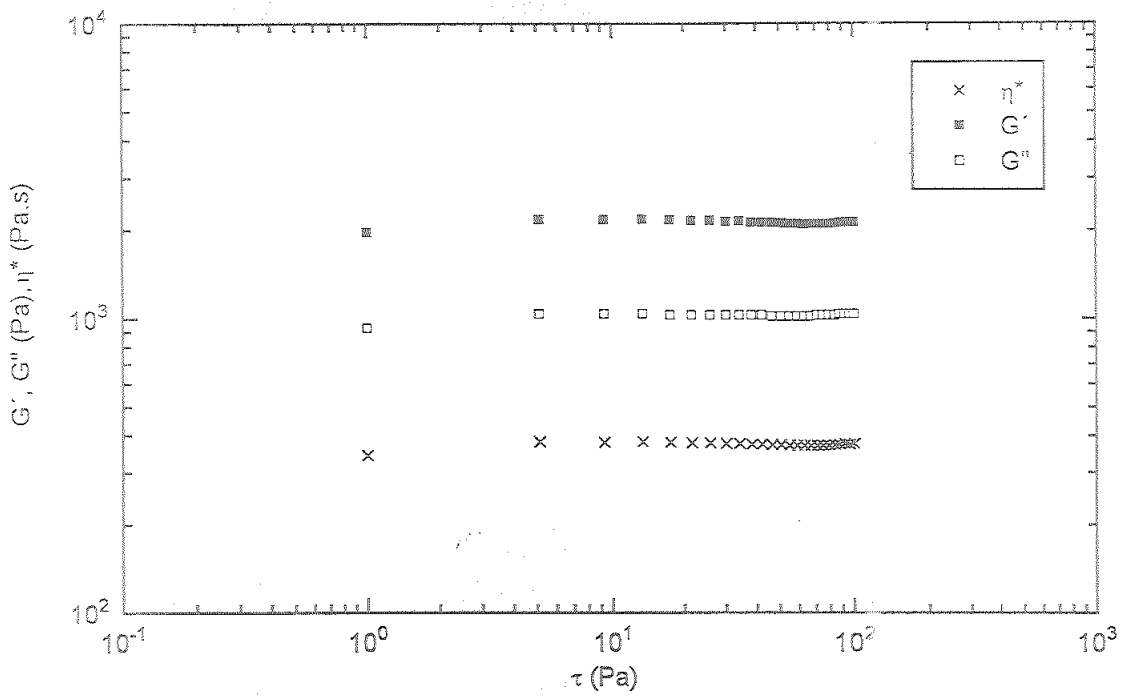


Figura A-63. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa E a 45°C.

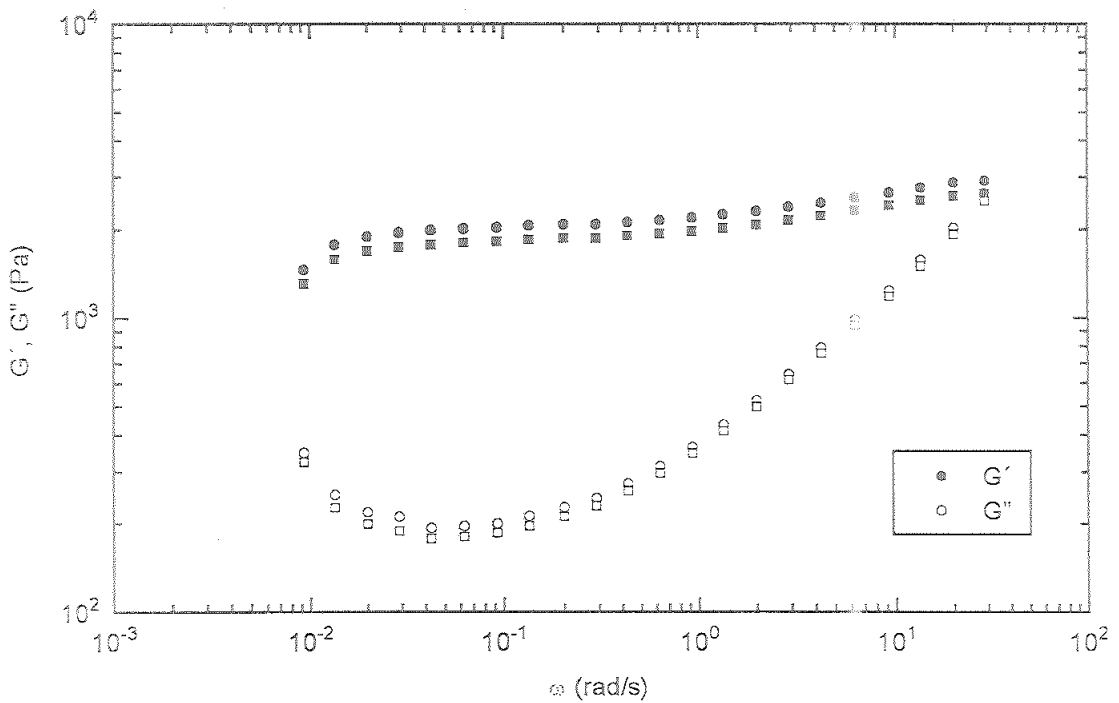


Figura A-64. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa E a 45°C.

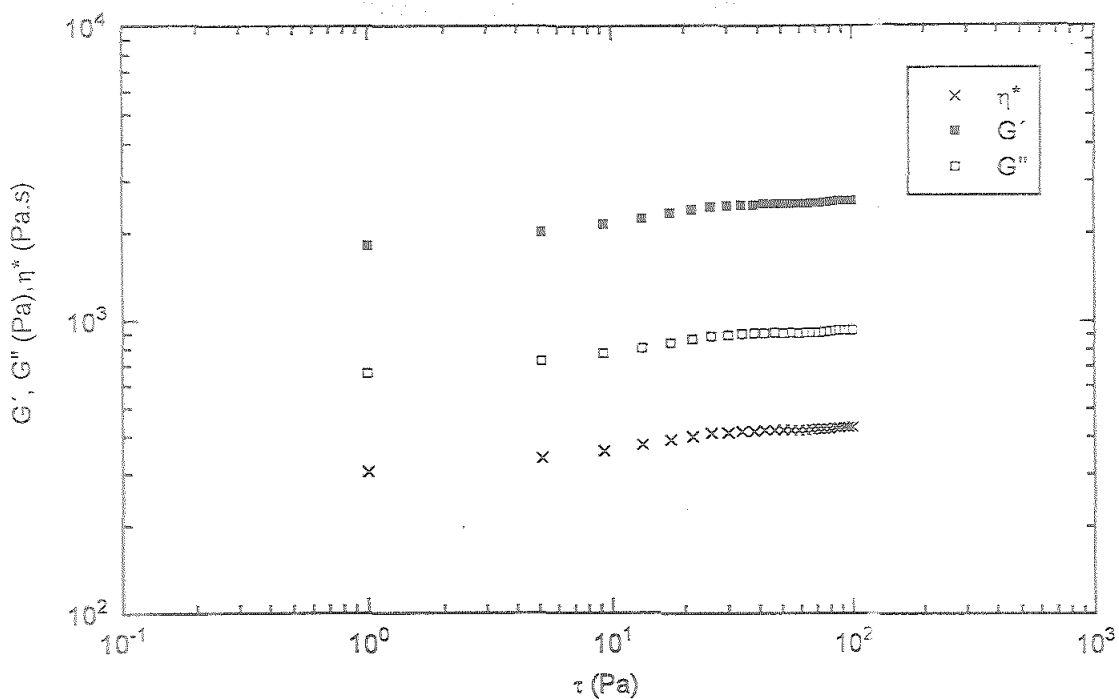


Figura A-65. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa E a 60°C.

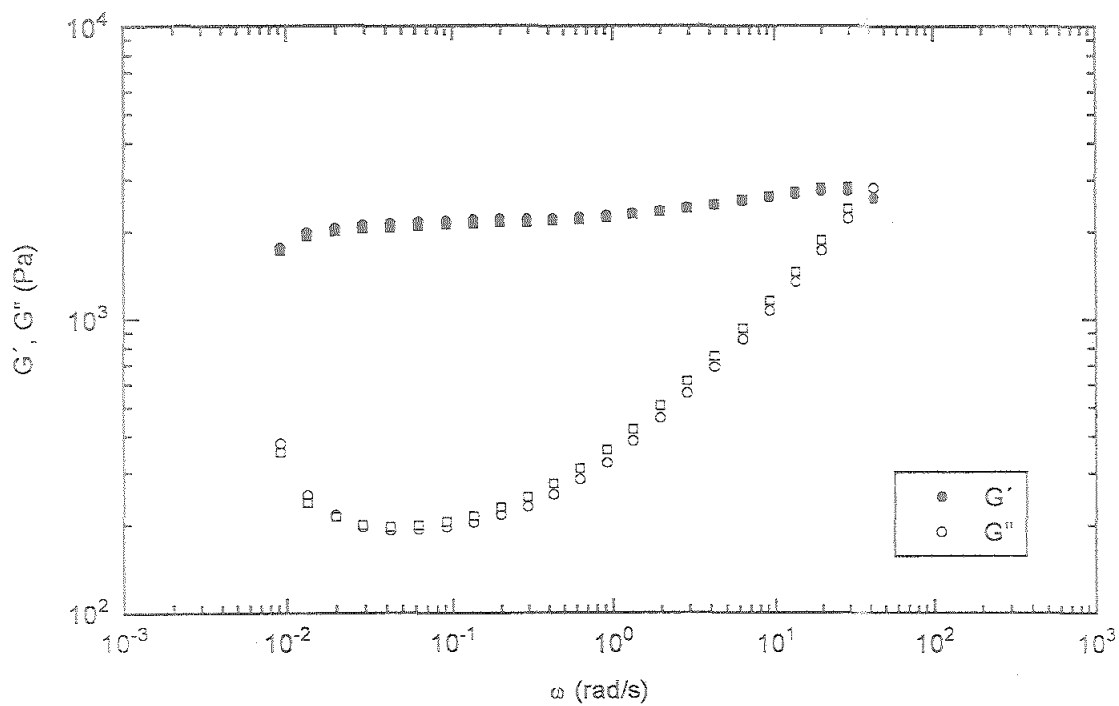


Figura A-66. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa E a 60°C.

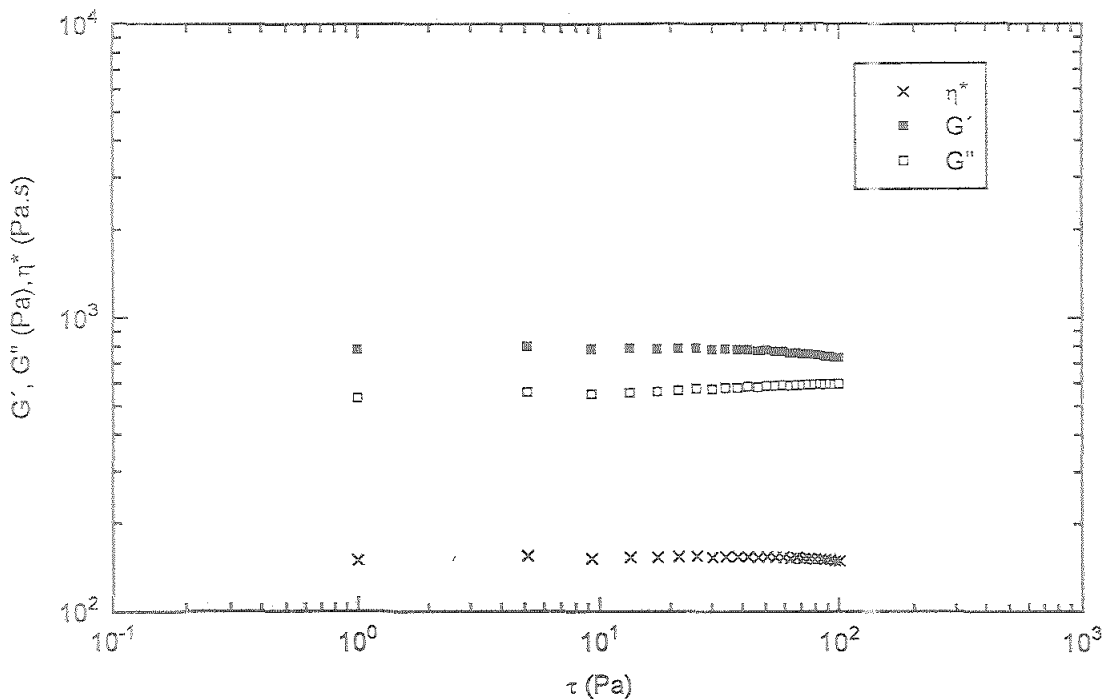


Figura A-67. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa E a 80°C.

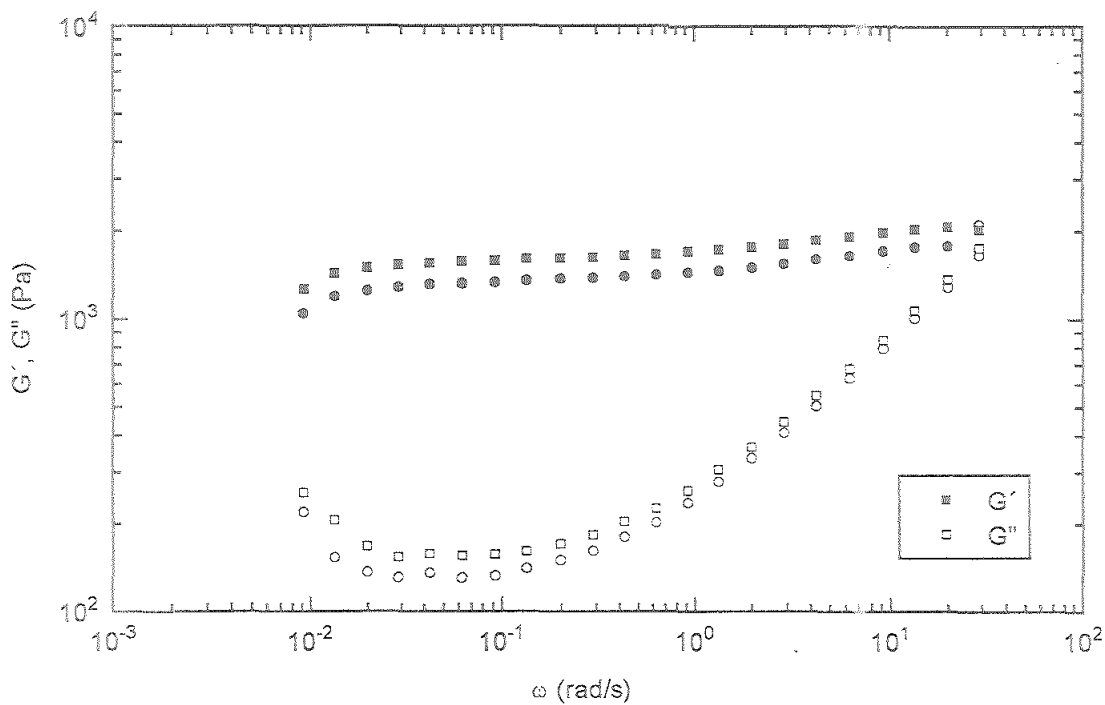


Figura A-68. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa E a 80°C.

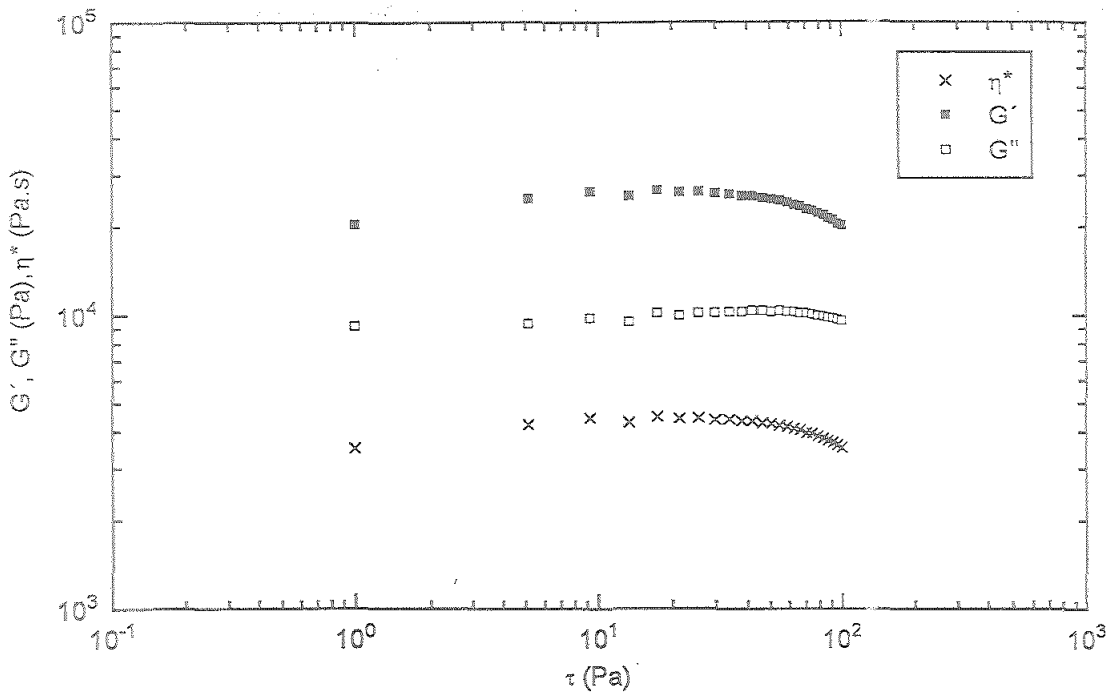


Figura A-69. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa F a 5°C .

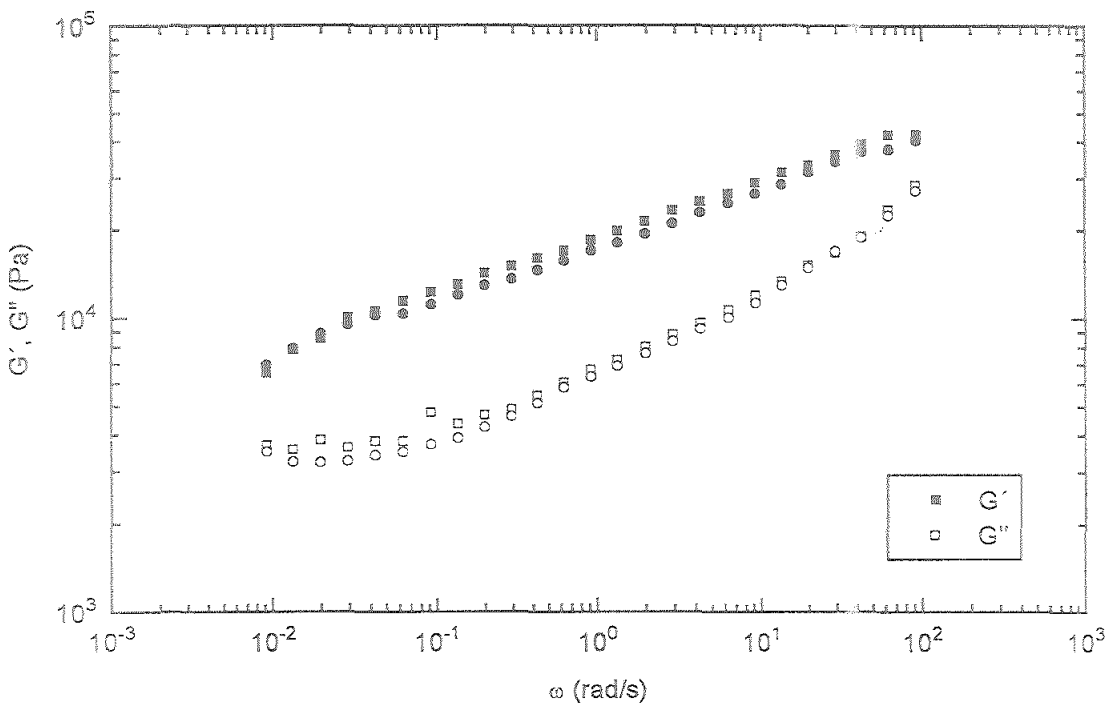


Figura A-70. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa F a 5°C .

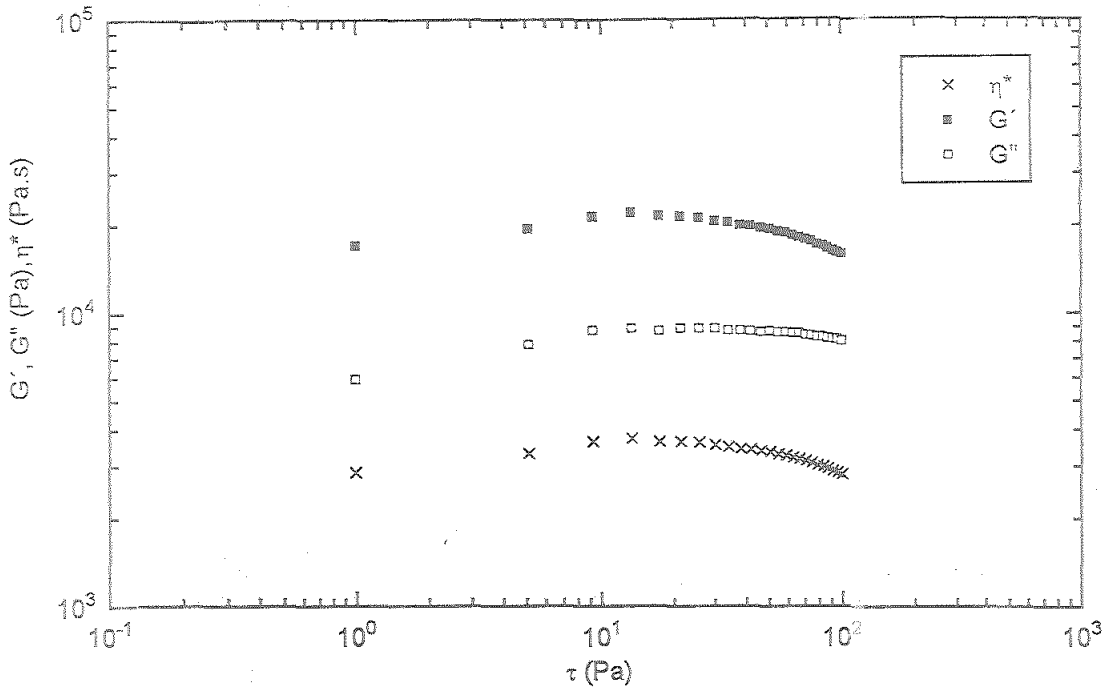


Figura A-71. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa F a 15°C.

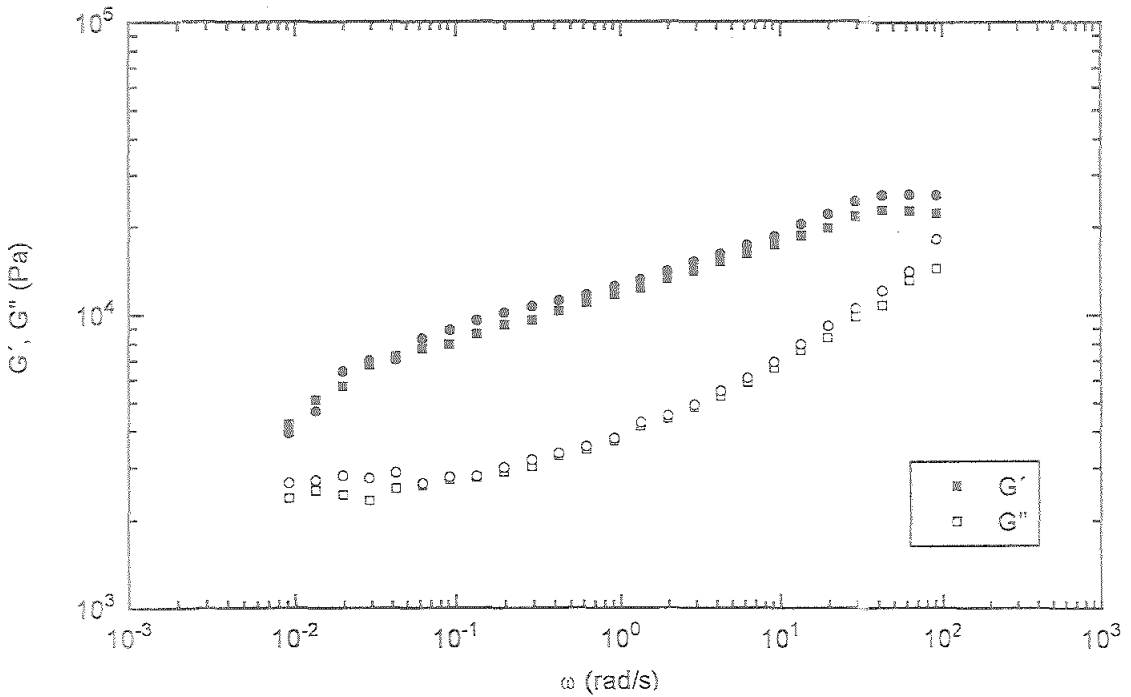


Figura A-72. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa F a 15°C.

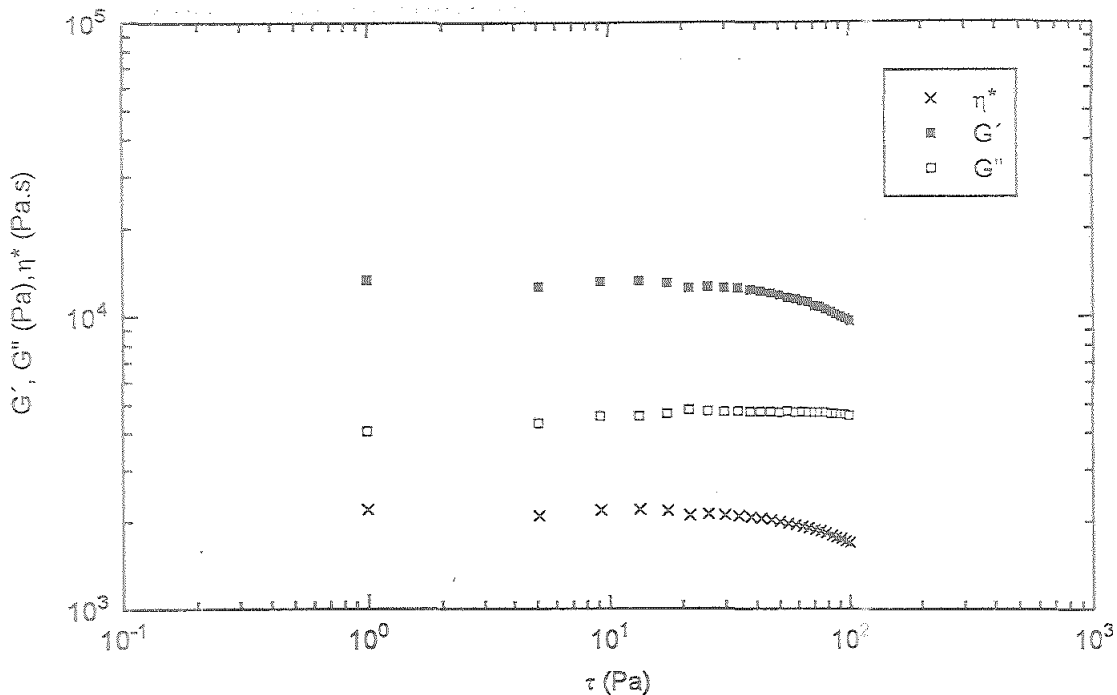


Figura A-73. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa F a 25°C.

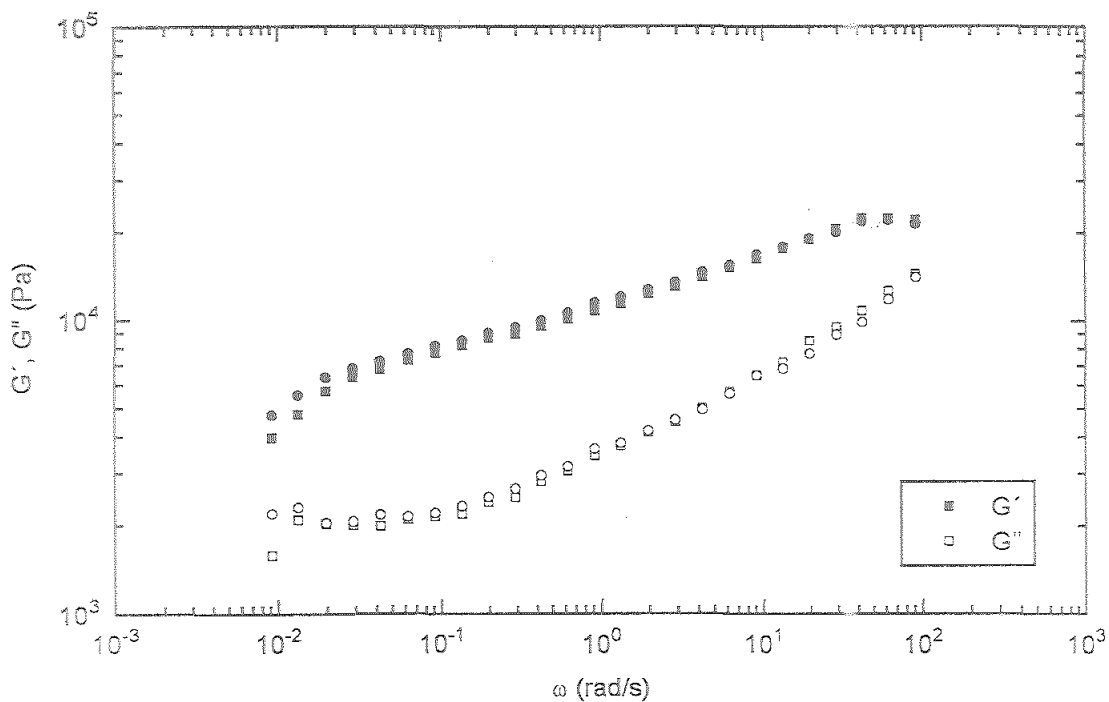


Figura A-74. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa F a 25°C.

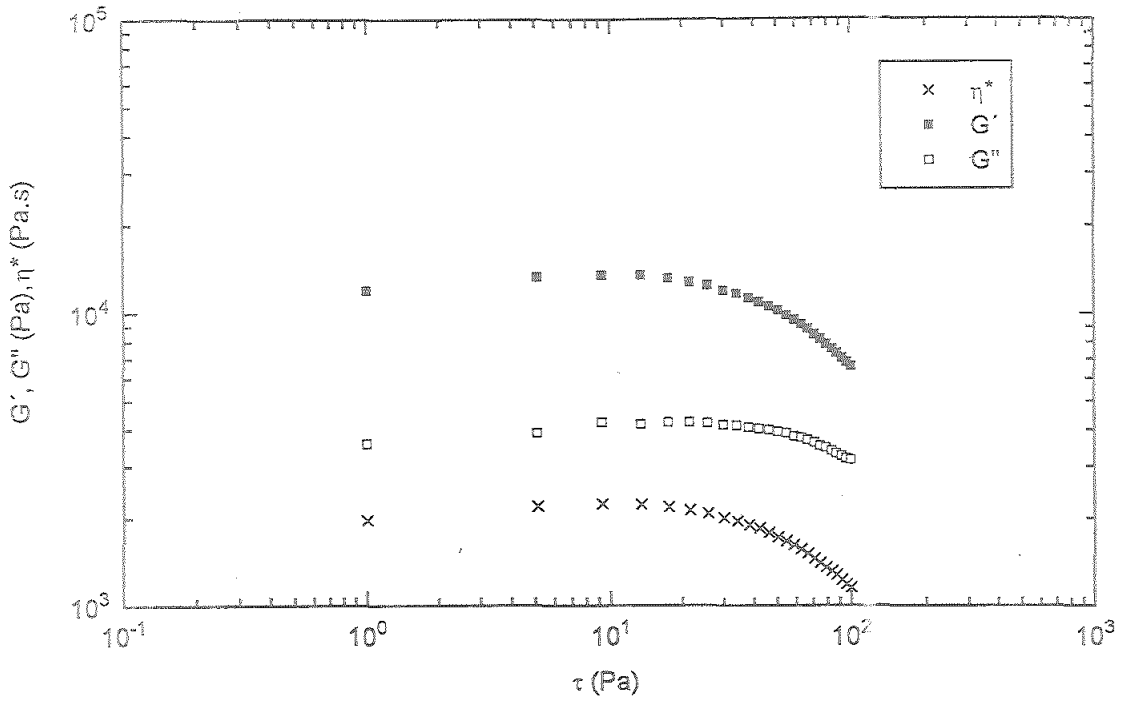


Figura A-75. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa F a 35°C.

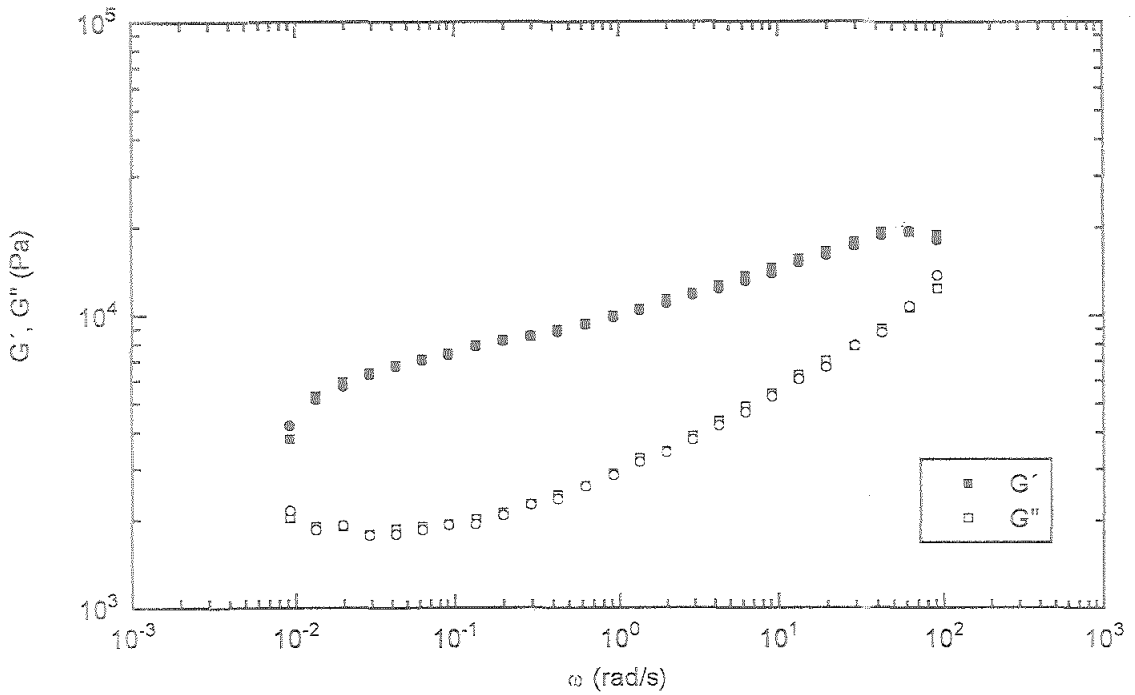


Figura A-76. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa F a 35°C.

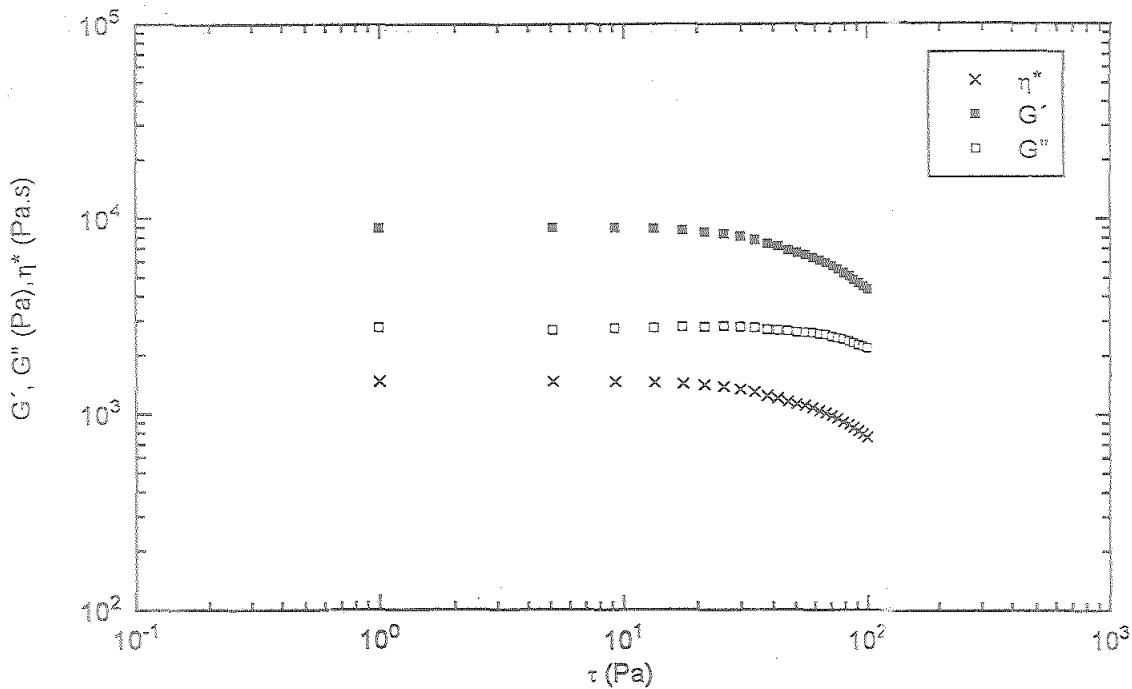


Figura A-77. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa F a 45°C.

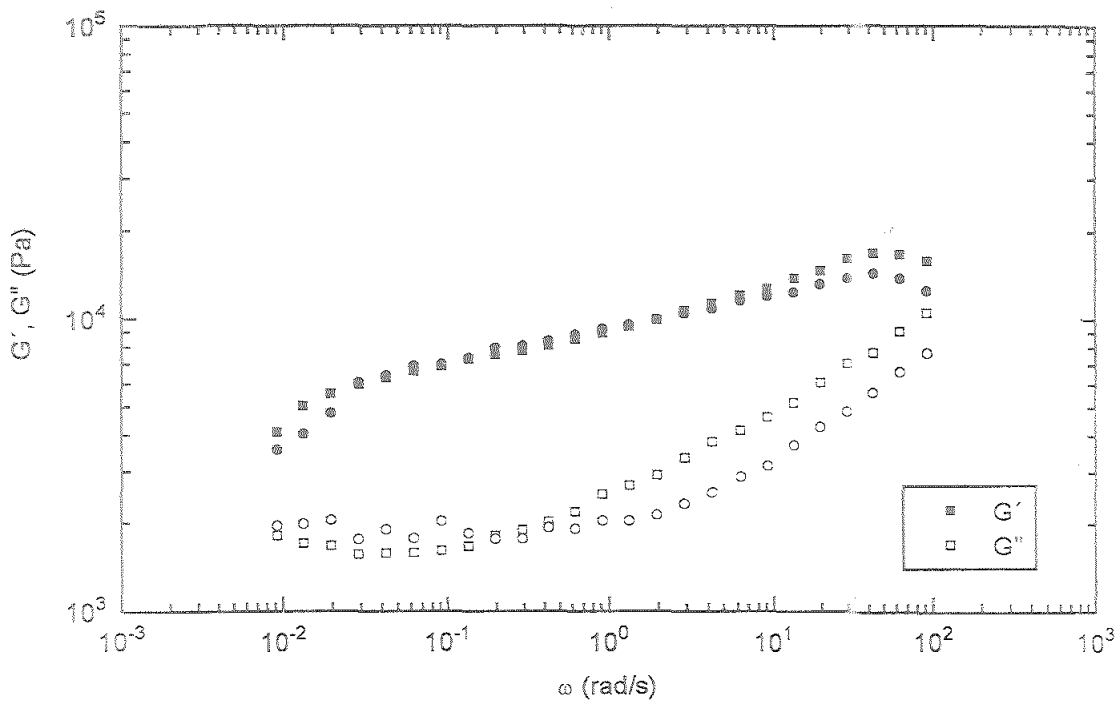


Figura A-78. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa F a 45°C.

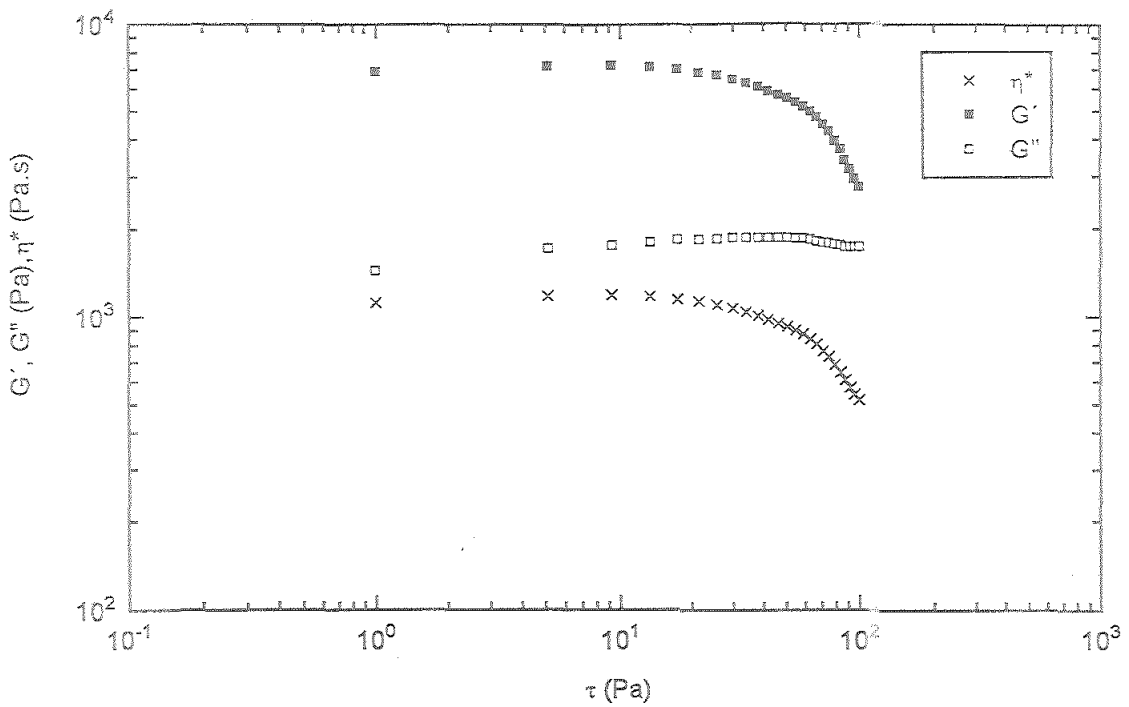


Figura A-79. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa F a 60°C.

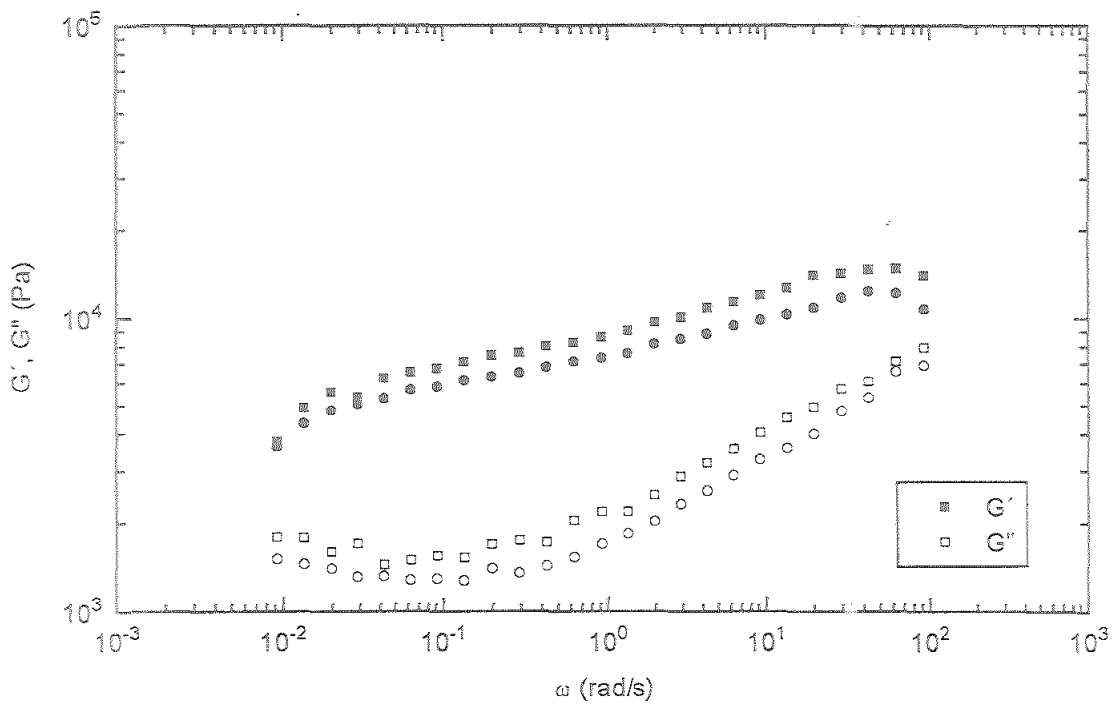


Figura A-80. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa F a 60°C.

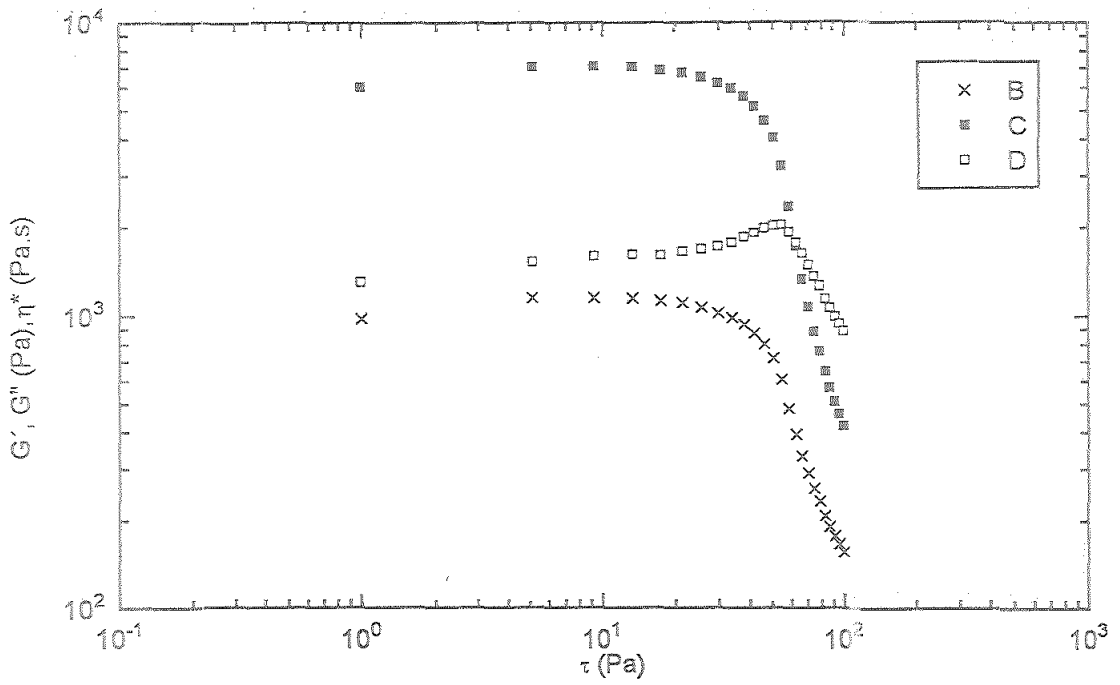


Figura A-81. Variación de los módulos de almacenamiento (G'), de pérdidas (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en función del esfuerzo para la grasa F a 80°C.

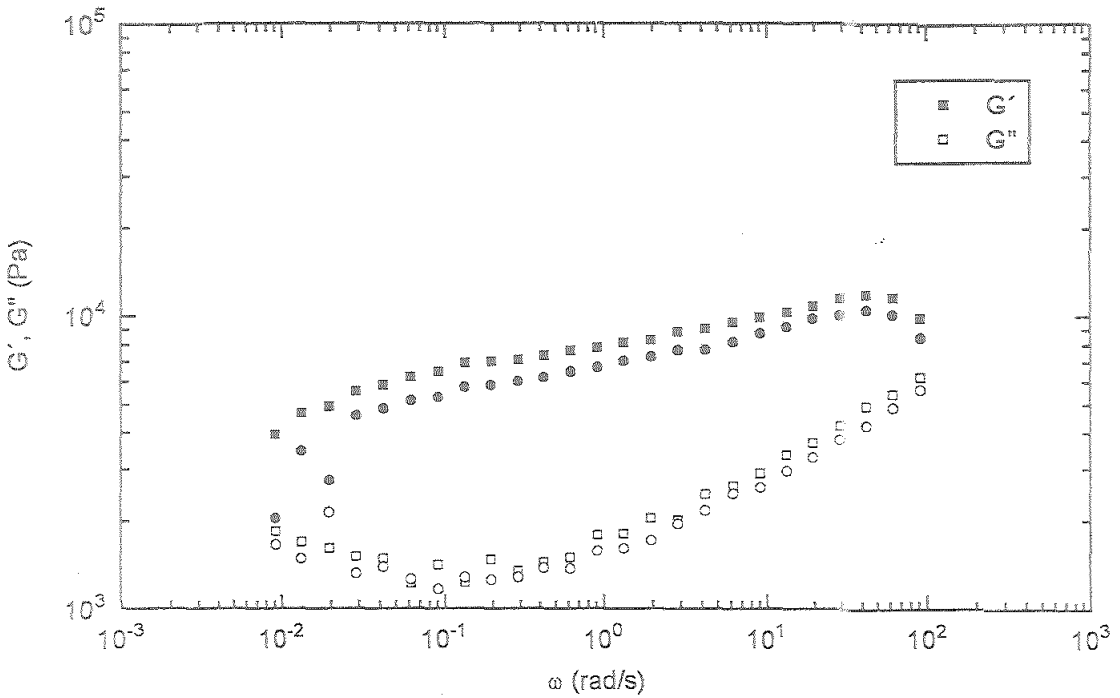


Figura A-82. Variación de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia para la grasa F a 80°C.