

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



TEZĂ DE DOCTORAT

**CARACTERIZAREA TRIBOLOGICĂ A ULEIULUI DE
SOIA ADITIVAT CU NANOMATERIALE PE BAZĂ DE
CARBON (CARBON AMORF, GRAFIT, GRAFEN)**

REZUMAT

Doctorand
ing. George Cătălin Cristea

Coordonator științific
prof. dr. ing. Lorena Deleanu

Seria I6: Inginerie mecanică Nr. 39

GALAȚI

2017

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI



DECIZIA

nr. 3096/22.11.2017

Conform modificărilor aduse Codului studiilor universitare de doctorat prin Hotărârea Guvernului României nr. 134/2016 și de Regulamentul de organizare și funcționare al CNATDCU aprobat prin Ordinul Ministrului Educației Naționale și Cercetării Științifice nr. 3482/24.03.2016 – Anexa 1 – Metodologia de evaluare a tezelor de doctorat;

având în vedere referatul conducătorului științific Prof.dr.ing. Lorena DELEANU cu numărul 29924/21.11.2017, privind propunerea comisiei de susținere publică a tezei de doctorat;

conform aprobării Consiliului pentru studiile universitare de doctorat în data de 22.11.2017;

în baza Ordinului Ministrului Educației Naționale și Cercetării Științifice nr. 3174/18.02.2016 privind numirea rectorului;

Rectorul universității decide:

Art. 1. Se numește comisia pentru evaluarea și susținerea publică a tezei de doctorat de către doctorand/a/ul **ing. CRISTEA R. GEORGE-CĂTĂLIN**, domeniul **Inginerie mecanică**, în următoarea componență:

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1. Președinte | Prof.dr.ing. Eugen-Victor-Cristian RUSU
Director CSUD - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof.dr.ing. Lorena DELEANU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof.dr.ing. Alexandru RĂDULESCU
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 4. Referent oficial | Prof.dr.ing. Ilie MUSCĂ
Universitatea „Ștefan cel Mare” din Suceava |
| 5. Referent oficial | Conf.dr.ing. Constantin GEORGESCU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |

Art. 2. Școala doctorală de Inginerie mecanică și industrială, Secretariatul doctorat, Compartimentul salarizare și Serviciul financiar vor duce la îndeplinire prevederile prezentei decizii.

RECTOR
Prof. dr. ing. **Julian Gabriel BÎRSAN**



MULȚUMIRI

O dată cu finalizarea acestei etape din viața mea profesională, vreau să adresez câteva cuvinte de mulțumire celor care mi-au oferit sprijinul și m-au îndrumat pe parcursul acestei teze de doctorat.

În primul rând doresc să mulțumesc, cu deosebit respect și considerație, doamnei profesor doctor inginer Lorena Deleanu care, în calitate de conducător științific, mi-a oferit permanenta sa îndrumare, sprijinire și încurajare de-a lungul perioadei de pregătire a doctoratului și de elaborare a tezei.

Vreau să adresez sincere mulțumiri comisiei de îndrumare și evaluare a lucrării, formată din domnul profesor dr. ing. Gabriel Andrei, domnul lector dr. chimist Dima Dumitru și domnul conferențiar dr. ing. Constantin Georgescu, în special pentru ajutorul oferit, dar și pentru îndrumările și recomandările competente și de un înalt grad de profesionalism.

Această teză de doctorat nu ar fi fost completă fără ajutorul domnului profesor dr. ing. Alexandru Valentin Rădulescu din cadrul Universității „Politehnica”, București și a domnului șef de lucrări dr. ing. Cornel - Camil Suciu din cadrul Universității „Ștefan cel Mare”, Suceava.

De asemenea doresc să mulțumesc domnului șef de lucrări dr. ing. Alexandru Petrică pentru sprijinul acordat la utilizarea microscopului și domnului șef de lucrări dr. ing. Răzvan Șolea pentru ajutorul acordat la calibrarea aparaturii de testare.

Aș dori să mulțumesc domnului director Constantin Uzuneanu și doamnei Mirela Antache de la Prutul SA, pentru furnizarea materialului de bază a acestei teze.

Cu deosebită recunoștință și dragoste, mulțumesc părinților mei și prietenei mele, Alina, care au fost alături de mine, m-au înconjurat cu afecțiunea și răbdarea lor și care m-au sprijinit din toate punctele de vedere în această perioadă.

George Cătălin Cristea

Cuprins

<i>Mulumiri</i>	3
Cuprins	4
Cap. 1. Lubrifianți vegetali și nano aditivi pentru îmbunătățirea comportării tribologice.....	5
1.1. Lubrifianți pe bază de uleiuri vegetale.....	5
1.2. Analiza SWOT a lubrifianților vegetali.....	5
1.3. Cercetarea în domeniul uleiurilor vegetale.....	6
1.4. Uleiul de soia ca lubrifiant.....	7
1.5. Aditivi antiuzură și modificatori ai frecării.....	8
1.6. Procese specifice lubrifierii cu nano aditivi.....	9
1.7. Nanoparticule pe bază de carbon ca aditivi în lubrifianți.....	10
Cap. 2. Calculul teoretic al regimului de lubrifiere pentru tribotesterul cu patru bile.....	15
2.1. Modelul de calcul al grosimii peliculei de lubrifiant.....	15
2.2. Regimuri de lubrifiere calculate pentru contactul de alunecare bilă-bilă cu lubrifiant pe bază de ulei de soia.....	20
2.3. Calculul grosimii minime a peliculei de lubrifiant.....	21
2.4. Concluzii pe baza evaluării regimului teoretic de lubrifiere.....	24
Cap. 3. Formularea în laborator a lubrifianților și metodologia de testare pe mașina cu patru bile.....	26
3.1. Testarea lubrifianților pe mașina cu patru bile.....	26
3.2. Parametri tribologici măsurabili prin teste pe mașina cu 4 bile.....	29
3.3. Metodologia de obținere a lubrifianților pe bază de ulei de soia și nano aditivi pe bază de carbon	30
3.4. Metodologia de testare pe mașina cu patru bile.....	31
Cap. 4. Rezultate experimentale privind comportarea tribologică a lubrifianților formulați, pe mașina cu patru bile.....	32
4.1. Parametri tribologici analizați.....	32
4.2. Utilizarea hărților în analiza parametrilor tribologici.....	33
4.3. Analiza parametrilor tribologici pentru uleiul de soia neaditivat.....	33
4.4. Lubrifianți aditivați cu nano carbon amorf.....	36
4.5. Lubrifianți aditivați cu nano grafit.....	40
4.6. Lubrifianți aditivați cu nano grafen.....	43
4.7. Analiza comparativă a rezultatelor experimentale.....	46
Cap. 5. Comportamentul reologic al lubrifianților pe bază de ulei de soia, nano aditivați.....	52
5.1. Scopul capitolului.....	52
5.2. Standul de încercări experimentale.....	52
5.3. Metodologie experimentală.....	53
5.4. Rezultate privind dependența vâscozității de viteza de forcare.....	54
5.5. Variația vâscozității dinamice cu temperatura.....	58
5.6. Modelarea dependenței vâscozității dinamice cu temperatura.....	60
Cap. 6. Studiul parametric 2D și 3D al texturii suprafeței urmelor de uzură pentru lubrifiere cu ulei de soia și nano grafit.....	63
6.1. Introducere.....	63
6.2. Parametri de amplitudine.....	63
6.3. Parametri funcționali și curba Abbott-Firestone.....	65
6.4. Metodologia caracteristică de măsurare a parametrilor texturii suprafeței.....	66
6.5. Studiu comparativ al valorilor parametrilor 2D și 3D pentru suprafețele uzate ale bilelor.....	67
6.6. Influența concentrației aditivului și regimului de testare asupra parametrilor de amplitudine.....	76
6.7. Influența concentrației aditivului și regimului de testare asupra parametrilor funcționali.....	80
6.8. Hărți ale parametrilor de rugozitate.....	82
6.9. Concluzii.....	83
Cap. 7. Concluzii și contribuții personale	87
7.1. Concluzii finale	87
7.2. Contribuții personale	88
<i>Bibliografie.....</i>	<i>90</i>
<i>Lista lucrărilor elaborate de autor.....</i>	<i>95</i>

Capitolul 1

Lubrifianti vegetali și nanoaditivi pentru îmbunătățirea comportării tribologice

1.1. Lubrifianti pe bază de uleiuri vegetale

OECD a prezentat un raport asupra lubrifiantilor și aditivilor în 2014 [OECD, 2014] în care subliniază că uleiurile vegetale urmează un trend ascendent de utilizare ca baze de lubrifianti, în special pentru domenii cu impact mai pronunțat asupra mediului.

În lume se consumă anual 40 milioane de tone de lubrifianti, cele pe bază de petrol fiind încă dominante. Acestea încep să fie concurate și înlocuite de uleiurile sintetice și chiar de uleiuri vegetale.

În 2016, România a fost al treilea mare producător de semințe industriale în UE (rapită, soia și floarea-soarelui). Cercetările asupra uleiului de soia pentru înlocuirea uleiului mineral au o importanță deosebită.

Adăugarea de aditivi în uleiurile vegetale a îmbunătățit comportarea la frecare a uleiurilor vegetale, prin favorizarea formării unei pelicule limită de ungere.

Uleiurile vegetale pot activa ca aditivi anti-uzură și modificatori ai frecării, datorită interacțiunilor puternice care se formează cu suprafețele cu care vin în contact, în special cu cele metalice. Lanțurile moleculare lungi ale acizilor grași și prezența grupelor polare din structura uleiurilor vegetale le conferă capacitatea de a adera și de a se menține pe suprafețele în contact, chiar la regimuri relativ severe [Adhvaryu, 2004]. Aceasta ar fi explicația comportării foarte particulare a uleiurilor vegetale în condiții de ungere limită și cu peliculă completă. De aici necesitatea de a controla compoziția în acizi grași a uleiurilor vegetale [Biresaw, 2008]. Compoziția în acizi grași variază inclusiv cu natura solului, climatul și intervenția omului asupra semințelor, ba chiar pentru același loc și același tip de semințe, condițiile anuale pot influența calitatea uleiului vegetal.

Quinchia et al. [Quinchia, 2009] au evidențiat prin rezultate experimentale că pentru uleiurile vegetale, compoziția în acizi grași contribuie la o mai bună lubricitate și are eficacitate în reducerea uzurii comparativ cu uleiurile minerale și sintetice.

Adăugarea de aditivi în uleiurile vegetale (cum ar fi copolimerul etilen-vinil-acetat și etil-celuloza) au îmbunătățit comportarea la frecare a uleiurilor de floarea-soarelui, de soia și de recin, prin favorizarea formării unei pelicule limită de ungere.

1.2. Analiza SWOT a lubrifiantilor vegetali

O analiză SWOT (Fig. 1.1) pentru introducerea uleiurilor vegetale ca lubrifianti arată că un set de proprietăți trebuie luate în considerare atunci când proiectantul decide această soluție de lubrifiere [Cermak, 2013], [Erhan, 2005].

<p>Puncte tari</p> <ul style="list-style-type: none"> • biodegradabilitatea [Murilo, 2011], • caracterul ecologic (nepoluant sau prietenos cu mediul), • extragerea din resurse regenerabile (cu referire chiar la o perioadă de 100 ani), sau posibilitatea ca lubrifianțul să fie reciclat sau reutilizat, • indexul de vâscozitate mare, • punctele de aprindere și de autoaprindere mai ridicate. 	<p>Puncte slabe</p> <ul style="list-style-type: none"> • vâscozitatea mai scăzută comparativ cu uleiurile minerale și cele sintetice [Paredes, 2014.], [Biresaw G, 2008], [Liu Z., 2015], • oxidarea [Erhan, 2005], [Șolea, 2013], [Wang M., 2014], • intervalul de temperatură de utilizare mai mic decât cel al uleiurilor minerale și sintetice [Fox, 2007], • multe din proprietăți sunt în mai mare măsură dependente de timp comparativ cu uleiurile minerale și sintetice, • proprietățile la temperaturi joase care sunt mai slabe pentru uleiurile vegetale comparativ cu alți lubrifianți.
<p>Oportunitate</p> <ul style="list-style-type: none"> • respectarea cerințelor mai severe de protecția mediului va duce la minimizarea riscului privind sănătatea și poluarea. Noile cote de piață pentru lubrifianții bio (obținuți din resurse regenerabile, plante în special) și biodegradabili au crescut pentru domenii ca fluide hidraulice, lubrifianți pentru lanțuri, lubrifianți pentru scoatere din matriță, motoare în doi timpi, fluide pentru turbine energetice etc. [Norbby, 2003]. 	<p>Amenințări</p> <ul style="list-style-type: none"> • necesitatea re proiectării sistemelor care utilizează biolubrifianți, soluție care este foarte posibil mai costisitoare, • acceptarea coborârii unor parametri de lucru ai sistemului (în special sarcină și mentenanță, dar nu numai) [Nagendramma, 2012]. • prețul încă ridicat (dar să nu uităm că, de exemplu uleiurile sintetice în anii 90 erau de aproape 10 ori mai scumpe decât cele minerale, astăzi raportul fiind doar de 3 la 1), inerția pieței și a utilizatorilor, diversitatea specificațiilor ecologice și de siguranță și o politică globală încă nefocusată clar pe chestiuni de mediu.

Fig. 1.1. Analiza SWOT a lubrifianților vegetali

1.3. Cercetarea în domeniul uleiurilor vegetale

Folosirea uleiurilor vegetale ca lubrifianți implică o cercetare asupra setului de caracteristici tribologice, inclusiv a acelor care se pot evidenția pe tribotesterul cu patru bile [Jayadasa, 2007], [Syahrullai, 1996]. Se pot determina influențele cauzate de natura lubrifianțului, modificările chimice și reologice după un anumit timp de utilizare în anumite condiții de sarcină și viteză, influența aditivilor etc. [Campanella, 2010.], [Mobarak, 2014], [Ji X., 2012].

În literatura de specialitate sunt raportate teste pe tribotesterul cu patru bile pentru uleiuri vegetale [Ilie, 2016], [Cristea, 2017], [Padgurskas, 2013], dar datele sunt departe de a fi comparabile și utile pentru aplicații la scară industrială. Astfel, cunoașterea comportării acestor uleiuri pe mașina cu patru bile este de interes deoarece astfel se pot compara uleiurile vegetale, aditivate sau nu, cu cele deja în uz, minerale sau sintetice.

Cermak [Cermak, 2005] a testat uleiuri vegetale pe testerul cu patru bile în concordanță cu standardul american ASTM D4172 și a obținut valori bune pentru coeficientul de frecare și diametre ale urmelor de uzură între 0,53 mm pentru uleiul obținut din Cuphea și 0,89 mm pentru uleiul crud din Lesquerella. Este interesant de menționat că uleiul de soia a avut o urmă de uzură (0,70 mm) mai mare decât a altor uleiuri testate în acest studiu (ulei din fâneață – 0,629 mm, ulei de cresson – 0,59 mm).

1.4. Uleiul de soia ca lubrifiant

În SUA Universitatea Northern Iowa are un centru de cercetare pentru lubrifianti (Ag-Based Industrial Lubricants Research Center, UNI-NABL) care a brevetat 30 de lubrifianti (uleiuri și unsoari) pe bază de soia modificată genetic, printre care un fluid hidraulic pentru tractor, uleiuri hidraulice pentru procese tehnologice și transmisii, fluide pentru prelucrarea metalelor și fluide de răcire, uleiuri pentru lanțuri, uleiuri pentru angrenaje, fluide pentru industria alimentară, uleiuri de compresoare, uleiuri pentru transformatoare, unsoari pentru autoturisme, trenuri etc. [James, 2006]. Piața nord-americană a lubrifiantilor pe bază de soia era estimată la 191,5 milioane USD în 2016.

Uleiul de soia are o lubricitate (umectare) mai bună, volatilitate redusă și un indice de vâscozitate mare. Caracteristicile de inflamabilitate sunt apropiate cu cele ale uleiului de rapiță [Șolea, 2013], [Cristea, 2017]. Mai mult, acest ulei are o solubilitate bună pentru contaminanți, aditivi și depozite polare comparativ cu uleiurile minerale. Utilizatorul trebuie să se aștepte ca acest ulei să-și modifice vâscozitatea, oxidarea și polimerizarea pe durata utilizării într-un mod mai intens față de alți lubrifianti. Modificarea chimică a uleiului de soia și/sau utilizarea antioxidantilor poate avea un efect pozitiv, dar va crește costurile cu formularea lubrifiantilor.

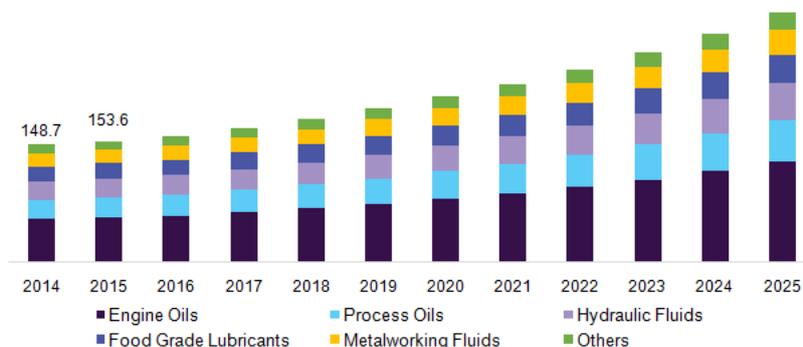


Fig. 1.2. Piața de lubrifianti pe bază de soia în SUA, în funcție de aplicație, 2014 - 2025 (milioane USD)
[<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/north-america-soybean-oil-based-lubricants-market>]

1.5. Aditivi antiuzură și modificatori ai frecării și uzurii

Aditivii anti-uzură și aditivii pentru modificarea frecării se utilizează pentru solicitări medii iar pelicula protectoare se bazează mai mult pe procese de adsorbție și pe regenerarea peliculei protectoare chiar dacă, pe durata exploatarei, ea se deteriorează parțial.

Aditivii modificatori ai frecării se adsorb sau se fixează pe suprafață și formează un film sau un strat intermediar pulverulent care reduce frecarea. Pot fi clasificați în două grupe distincte, în funcție de mecanismul de reducere a frecării:

- prin peliculă adsorbită,
- prin frecare cu al treilea corp.

Primii sunt, în general, molecule polare care au un radical funcțional polar (alcooli, aldehide, cetone, esteri și acizi carboxilici) și o grupare terminală nepolară. Gruparea polară a moleculei se adsoarbe pe suprafață, cu catenele lungi expuse suprafețelor în mișcare, reducând frecarea. Mai pot avea și elemente polare care pot reacționa chimic cu suprafața, formând o peliculă protectoare. Uleiurile vegetale și grăsimile animale au asemenea structuri moleculare și de aceea au rezultate bune în reducerea frecării.

În plus față de modificatori de frecare organici, unii lubrifianți solizi sunt adăugați în uleiuri cu același scop, de reducere a frecării. Din această grupă de modificatori ai frecării fac parte materiale carbonice (fulerene, nanotuburi, grafit, grafen etc.), dar și sulfurile de molibden și de wolfram, polimeri fluorurați, cum sunt politetrafluoretilena și perfluoropolialchileteri. Aceștia se pot adăuga în unsori și în compozite care vor funcționa în regim uscat, [Friedrich, 2008].

Lubrifianții solizi (micro sau nano) ajută și în situațiile în care suprafețele de alunecare au o textură mai rugoasă, „nivelând” profilul ambelor suprafețe. Sunt recomandați și pentru mișcări reciproce (cazul segmentului de piston), producând și o reducere a uzurii. Se adaugă în lubrifianții care vin în contact cu suprafețe cu care aditivii EP nu pot reacționa chimic, cum ar fi polimerii, ceramicele și unele compozite ale lor [Rudnick, 2009].

Aditivii modificatori ai frecării pot fi grupați în lubrifianți solizi și modificatori organici. Din primul grup fac parte materialele carbonice (grafit, grafen, carbon, fulerene), materiale lamelare tip sulfuri (de wolfram și molibden), săruri metalice (nitrura de bor) și oxizi metalici (CuO, ZnO, TiO₂ [Cazamir, 2017], ultimul nefiind menționat de Rudnik [Rudnik, 2006]), dar și polimeri liniari (politetrafluoretilenă) [Fessenbecker, 1994].

Printre aditivii organici cu rol de modificare a frecării sunt acizi carboxilici sau derivate (acid stearic și esteri), amide, imide, amine și derivate ale lor (oleilamida etc.), derivate ale acizilor fosforic și fosfonic, polimeri organici (metacriilați). Regenerarea stratului cu frecare redusă depinde de concentrația de aditivi și de condițiile în care funcționează tribosistemul (viteză, sarcină, temperatură, contaminare).

1.6. Procese specifice lubrifierii cu nano aditivi

Wu et al. [Wu, Y.Y., 2007] propun un model de lubrifiere care ține seama de concentrația aditivului (Fig.1.3). Deși modelul a fost creat după experimente cu TiO_2 , acesta se poate aplica pentru explicarea comportării lubrifianților cu alte particule la nivel nano (oxizi metalici, materiale carbonice etc.). Mecanismul de lubrifiere cu fluide cu nano aditivi a fost descris și în lucrările [Wo H., 2004], [Wu H., 2013], [Wu J. F., 2009].

Mecanismul de reducere a frecării și anti-uzură a nano particulelor în lubrifianți a fost investigat și se bazează pe următoarele procese [Tang, 2014]:

- procesul de rostogolire la nivel micro și/sau nano [Chinas-Castillo 2003], [Wu Y. Y., 2007],

- procesul de formare a unei pelicule protectoare [Alves, 2013], [Gu C., 2009], [Iliuc, 1980], [Yu H., 2008].

- procesul de nivelare/netezire a texturii [Liu G., 2004],

- procesul de lustruire [Lee K., 2009], [Chang 2010]. (Fig. 1.3).

Primele două mecanisme au un efect direct asupra lubrifierii [Lee K., 2009]. În cazul rostogolirii, nu apar reacții chimice și nanoparticulele sferice sau ovoidale sunt dispuse să se rostogolească mai ușor decât cele filamentoare.

Mecanismul de lubrifiere al nanoparticulelor ca modificatori ai frecării include trei tipuri de frecare [Tevet, 2011]:

- frecarea de rostogolire: nanoparticulele cu forme sferice sau ovoidale acționează ca niște bile sau role de rulmenți între suprafețele triboelementelor, în condiții de sarcini ușoare,

- frecarea de alunecare: nanoparticulele servesc ca distanțiere și elimină contactul direct metal/metal între asperitățile celor două triboelemente, în condiții de sarcină mai mare,

- frecarea cu al treilea corp: unele nanoparticule se exfoliază și straturile lor externe se transferă gradual pe asperitățile suprafețelor în frecare, asigurând o frecare mai ușoară în condiții de sarcină mare, când al treilea corp poate fi considerat un amestec de ulei, nanoparticule și particule de uzură.

Utilizarea nanoparticulelor ca aditivi pentru lubrifianți este un subiect de actualitate în cercetare în ultimele decade [Tang, 2014], [Akbulut, 2012].

Jayadasa et al. [Jayadasa, 2007] au calculat avantajul utilizării aditivilor în uleiuri pe baza rezultatelor privind influența forfecării și temperaturii asupra vâscozității lubrifianțului aditivat. Wu et al. [Wu Y., 2007] au raportat o creștere a capacității portante. Multe studii s-

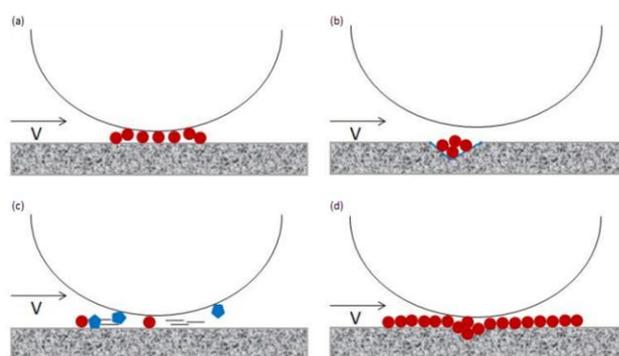


Fig. 1.3. Mecanismul de lubrifiere al lubrifianților pe bază de apă și TiO_2 ca aditiv: a) efectul de rostogolire, b) efectul de umplere (mending), c) efectul de lustruire, d) efectul peliculei protectoare [Wu, 2013]

au bazat pe o singură concentrație a aditivilor. Efectul modificării vâscozității din cauza concentrației de nanoparticule este greu de modelat și de aceea testele devin relevante.

Un studiu efectuat de Lahouij et al. în 2012 arată modul în care particula de WS_2 protejează contactul direct dintre asperitățile metalice (Fig. 1.4). Structura ovoidală funcționează ca un amortizor și nici când structura a colapsat, particula nu a fost fragmentată și a continuat să rămână între cele două corpuri solide. Miezul gol al particulei este vizibil și deformația este mare încă de la începutul solicitării dar, pe măsură ce sarcina crește, particula se comportă ca un arc cu rigiditate variabilă, de fapt în creștere. Apoi particula începe să se sfâșie sau să se foarfece și se observă fragmente exfoliate de WS_2 .

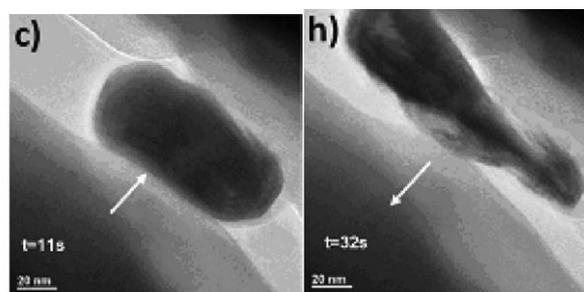


Fig. 1.4. Fotografii extrase din lucrarea lui Lahouij et al. în 2012 care evidențiază etapele prin care trece o particulă de WS_2 într-un contact încărcat.

1.7. Nanoparticule pe bază de carbon ca aditivi în lubrifianți

Utilizarea materialelor nanocarbonice este de dată mai recentă - ultimul deceniu.

Specialiștii împart materialele nanocarbonice în patru clase, în funcție de alotropia carbonului: dimensiune zero, uni-dimensionale sau 1D, bidimensionale sau 2D, tridimensionale sau 3D.

Materiale carbonice cu dimensiune zero. Denumirea este asociată în literatura de specialitate cu forma sferică a nanoparticulelor (fulerene). Încă nu este clar din literatură dacă sunt asociate și cu materialele amorfe (carbon amorf).

Materiale carbonice unidimensionale. În această clasă sunt considerate nanotuburile, nanofirele și nanobarele de carbon, care au două din dimensiuni mult mai mici decât cealaltă. Aplicațiile lor sunt foarte variate, de la senzori, la compozite polimerice, ceramice sau metalice, până la aditivi pentru lubrifianți lichizi.

Materiale 2D pe bază de carbon. În această clasă este inclus grafenul, cu un aranjament ca la fagurele de albine, cu proprietăți anti-uzură și de reducere a frecării [Joly-Pottuz, 2008], [Eswaraiah, 2011], [Berman, 2015], [Berman, 2013]. Deocamdată, modelele de frecare ale grafenului și datele obținute la AFM sunt contradictorii. Teste pe tribotestere care să permită comparații mai pertinente și mai apropiate de tribosisteme reale sunt puține și de aceea studiul propus pentru această teză va fi util pentru utilizarea grafenului în practică.

Lin et al. [Lin, 2011] au studiat stabilitatea plachetelor de grafen în ulei și au testat ca agenți de dispersie: dodecil benzen sulfonat de sodiu, acid stearic, clorură de dodecil trimetil amoniu, acid oleic, sorbitan monooleat și polisorbitat. Ei au concluzionat că dintre toate aceste substanțe, acidul stearic și acidul oleic sunt cei mai adecvați modificatori. 0,075 wt% a fost

concentrația optimă de grafen modificat, raportând o îmbunătățire a uzurii și a capacității de încărcare a contactului. Rezultatele au fost superioare aditivării aceluiași ulei cu fulgi naturali de grafit.

Materiale 3D de carbon

Deși particulele de diamant la scară micro sunt utilizate pentru superfinisarea suprafețelor, s-a constatat că la nivel nano, aceste particule acționează pe principiul rulmenților, ca bile de rostogolire între cele două suprafețe în alunecare. Rezultatele în privința nanodiamantelor sunt contradictorii.

Lee [Lee, 2009] a studiat grafitul ca nanoaditiv într-un ulei mineral pentru transmisii (220 cSt la 20 °C, Supergear EP220, SK, Korea), dar acest ulei avea și aditivi EP. Dimensiunea medie a grafitului a fost de 55 nm. Aglomerările de particule acționează ca un contaminant și cresc riscul de a genera uzură abrazivă mai intensă prin trecerea aglomerărilor prin contact și prin „cădere” (continuarea alunecării cu șoc local în contact).

Concluziile studiului făcut de Lee și Hwang [Lee, 2009], [Hwang, 2011] sunt pertinente.

- Adăugarea de nanoparticule în lubrifianți îmbunătățește caracteristicile acestuia în comparație cu adăugarea de microparticule.
- Nanoparticulelor în contact preiau o parte din sarcină și joacă rolul unor foarte mici role sau bile ca de rulmenți.
- Uleiurile cu particule tip fibre (de exemplu, nanotuburi de carbon) au coeficienți de frecare mai mari decât lubrifianții cu nanoparticule sferice sau cu dimensiuni 3D apropiate, probabil din cauza felului în care preiau contactul și faptului că particulele sferice au tendința să se rostogolească și nu să fie târâte în contact.
- Nanoparticulele fibroase aglomerează mai ușor decât cele sferice astfel încât grosimea acestora devine mai mare decât grosimea peliculei de lubrifiant, rezultând o creștere a rugozității, o stâjenire a circulației lubrifiantului, mai ales la intrare în contact.

Carbonul amorf

Carbonul este un constituent de bază al materiei organice [Pierson, 1993]. Carbonul se găsește în natură sub formă de compuși. Mulți dintre acești compuși sunt esențiali în producerea materialelor carbonice sintetice și includ cărbuni bituminoși și antracit, hidrocarburi complexe (petrol, gudron, asfalt) și hidrocarburi gazoase (metan și altele). Dar numai două forme polimerice ale carbonului se găsesc în mod natural: grafitul natural și diamantul.

Pulberile și particulele carbonice sunt o clasă de materiale sintetice, cunoscute generic sub denumirea de carbon amorf, obținute prin arderea hidrocarburilor în aer insuficient. Particulele de carbon amorf sunt agregate de nano cristalite de grafit, fiecare cu numai câteva unități celulare, atât de mici încât nu sunt detectabile prin tehnici de difracție. Proprietățile acestor materiale depind de mărimea ariei particulelor.

Grafitul este eficient în aplicații la temperatură ridicată și pentru capacități de încărcare mare. De aceea este utilizat ca lubrifiant solid în forjare. Alți lubrifianți solizi, cum este și MoS_2 vor oxida rapid la temperatura de lucru, care poate atinge $760 - 1200^\circ\text{C}$, deși MoS_2 are o capacitate de lubrifiere mai bună.

Grafitul este un lubrifiant solid atât de bun datorită structurii cristaline a nano-plachetelor lamelare. Structura lui este compusă din plane de atomi de carbon, organizați ciclic (hexagonal). Legăturile dintre atomii de carbon din acest plan sunt legături covalente puternice (Fig. 1.5). Forțele van der Waals, mai slabe, țin laolaltă planele astfel create și spațiază structura. Distanța de legătură

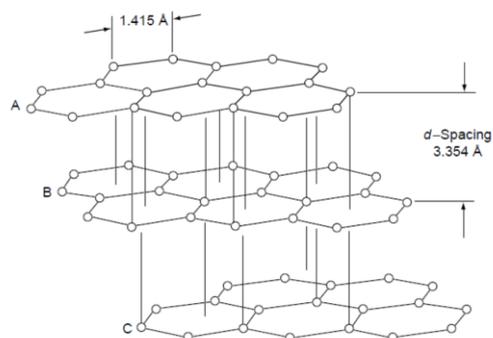


Fig. 1.5. Structura grafitului [Berman, 2015], [Pierson, 1993]

între atomii de carbon între plane este mai mare, deci mai slabă comparativ cu legătura dintre atomii situați în același plan. Dacă se aplică o forță perpendiculară pe cristalit, reacțiunea este mare. Această limită de curgere mare pe această direcție asigură capacitatea de încărcare a lubrifiantului solid. O forță perpendiculară pe cea normală (paralelă cu planele de carbon ciclic) va deplasa planele unele față de altele la valori mult mai mici ale forței: legătura slabă între plane permite forfecarea planelor pe această direcție. Se produce astfel un clivaj al cristalitei. Rezultatul este o rezistență mică opusă la mișcarea planelor unele față de altele și, deci, reducerea frecării.

La frecare pe suprafețe metalice sau ceramice, grafitul se transferă pe suprafețele cu care se freacă, reducând coeficientul de frecare și la 0,01 [Pierson, 1993] dacă transferul este uniform și pelicula formată nu se detașează.

Pelicula lubrifiantă se menține numai în prezența unor vapori, cum ar fi vaporii de apă, oxigen sau gaze organice contaminante. În atmosferă pură de gaze inerte sau azot, în vid sau la temperaturi mari, pelicula nu se mai formează sau, dacă se formează, se rupe ușor. Rezultă, în acest caz, o valoare mare a coeficientului de frecare (spre 0,1 și mai mare) și uzură este severă, cu aproape cinci ordine de mărime mai mare decât în mediu cu vapori, procesul fiind cunoscut și sub denumirea de „prăfuire”. În aceste condiții grafitul nu mai este eficient ca lubrifiant și sunt necesari aditivi și compuși care să contracareze aceste efecte.

Grafenul este considerat un lubrifiant în ascensiune [Berman, 2015], [Berman, 2013].

În ciuda eforturilor departamentelor de cercetare asupra grafenului pentru multe aplicații existente și viitoare, potențialul lor tribologic ca lubrifiant rămâne relativ neexplorat. În continuare vor fi prezentate studii tribologice recente pe bază de grafen, de la scară nano la scară micro și în particular, utilizarea lor ca lubrifiant solid sau ca aditiv în fluide lubrifiante.

Grafenul, un material 2D al carbonului, a fost izolat în mod stabil abia în 2004 [Novoselov, 2004], dar a atras atenția specialiștilor din diverse domenii, aplicațiile din domeniul tribologiei fiind abia la început. Grafenul are proprietăți deosebite care se manifestă prin reducerea frecării și uzurii, de la scară nano până la macro, fiind un lubrifiant solid de mare performanță sau un aditiv în lubrifianții solizi. Fiind un material 2D, grafenul oferă proprietăți de frecare și uzură unice, care nu sunt tipice altor materiale convenționale. Inerția chimică foarte mare, rezistența bună și capacitatea de a se forfeca ușor între plachete sau pe suprafețe foarte netede sunt atribute favorabile pentru o comportare tribologică foarte bună. Cum este foarte subțire, chiar și în multe straturi, poate fi aplicat la scări diferite (nano spre macro), inclusiv pentru sisteme microelectromecanice și nanoelectromecanice, cu contacte în alunecare, rostogolire sau oscilante, pentru reducerea frecării și uzurii. Rezistența mecanică bună a grafenului reduce uzura. Lee et al. [C. Lee, 2010] au testat proprietățile mecanice ale grafenului și au confirmat că este unul dintre cele mai rezistente materiale măsurate.

1.8. Concluzii și direcții de cercetare

Din literatura studiată, se observă tendința de cercetare aprofundată a aditivilor în fluidele industriale și, în special, în cele destinate lubrifierii. Adăosul de nanomateriale carbonice (carbonul amorf, grafitul și grafenul) poate îmbunătăți proprietățile tribologice ale unui ulei vegetal. Atenția trebuie îndreptată spre dispersia aditivului și agentul de dispersie.

Scopul acestui studiu este de a testa, tribologic și reologic, influența nanoaditivilor pe bază de carbon în uleiul de soia degumat. În literatură au fost analizate uleiuri vegetale neaditivate sau aditivate, dar rezultatele raportate sunt încă neconcludente iar aplicațiile acestor uleiuri se bazează mai mult pe inerția pieței sau pe experiența practică a utilizatorilor.

Din punct de vedere tribologic, studiul are ca obiective:

- evaluarea regimului de lubrifiere pentru parametrii de testare, pe mașina cu patru bile, prin realizarea hărților regimurilor de ungere; se va determina valoarea teoretică a grosimii minime a peliculei de lubrifiant pentru domeniile de viteze, sarcini și vâscozități considerate;
- estimarea gradului de separare a celor două suprafețe în contact de către filmul de lubrifiant, cu ajutorul parametrului λ ;
- determinarea influenței unor parametri de testare și a aditivilor (ca natură și concentrație) prin determinări experimentale, pe mașina cu patru bile asupra coeficientului de frecare;
- procesul de uzură reflectat prin diametrul urmei de uzură și rata de uzură a diametrului de uzură,
- evaluarea influenței regimului de testare și a concentrației unui aditiv (grafit) asupra calității suprafețelor uzate, un studiu original și comparativ cu ajutorul parametrilor 2D și 3D.

Se va studia influența unor parametri, ca sarcina și viteza de alunecare, asupra caracteristicilor tribologice ale uleiului de soia neaditivat și aditivat cu modificatori ai frecării pe bază de carbon (carbon amorf, grafit, grafen). Pe baza rezultatelor se vor face recomandări

privind regimul de lucru cu lubrifianți nanoaditivi.

Din punct de vedere reologic, pe baza datelor experimentale privind influența vitezei de forfecare asupra tensiunii de forfecare și a temperaturii asupra vâscozității dinamice, se dorește:

- determinarea modelului reologic (variația tensiunii de forfecare în funcție de viteza de forfecare) pentru lubrifianții formulați și determinarea corelației cu legea teoretică;
- determinarea parametrilor modelului de variație a vâscozității dinamice cu temperatura și a gradului de corelație cu modelul teoretic.

Prin acest studiu se vor obține date utile privind utilizarea lubrifianților pe bază de ulei de soia și nanoaditivi carbonici pentru obținerea unor lubrifianți adaptați la mediu.

Capitolul 2

Calculul teoretic al regimului de lubrifiere pentru tribotesterul cu patru bile

2.1. Modelul de calcul al grosimii peliculei de lubrifiant

Într-un sistem lubrifiat, pelicula de lubrifiant care se formează între cele două suprafețe poate avea grosimi care pot varia între 10^{-10} m și 10^{-5} m [Cameron, 1973], [Cameron, 1983], [Stachowiak, 2005], [Hamrock, 2004], [Dowson, 1977].

În funcție de modul de generare a peliculei de lubrifiant între cele două suprafețe ale tribosistemului, se pot deosebi următoarele regimuri de ungere [O'Connor, 1968], [Cameron, 1973], [Dowson, 1977], [Hamrock, 2004], [Booser, 1994], [Bowden, 1956], [Cameron, 1983], [Lansdown, 2004], [Olaru, 2002]

- regim limită,
- regim mixt,
- regimuri cu peliculă de fluid care separă cele două triboelemente: regim hidrodinamic, regim elastohidrodinamic (EHD), regim hidrostatic.

Configurația a două corpuri elastice cu suprafețe convexe în contact a fost inițial considerată de Hertz în 1881 [Stachowiak, 2001].

Deoarece testarea s-a efectuat pe mașina cu patru bile, iar toate bilele sunt considerate sfere cu aceeași rază (6,35 mm), se poate considera că în modelul de calcul, bilele sunt perfect sferice.

Studiile efectuate de Hamrock și Dowson [Hamrock, 2004], [Dowson, 1977] au propus un model de calcul al grosimii minime a peliculei.

Ipotezele lui Dowson și Higginson [Dowson, 1977] pentru modelul lubrifierii EHD sunt:

- deformațiile sunt calculate pentru un solid cu raza echivalentă R_e pe un plan rigid;
- se neglijează pierderile laterale ale fluidului;
- condițiile la limită pentru presiune sunt: la intrare, $p_0 = 0$ la distanță mare față de contact și la ieșirea din contact $\partial p / \partial x = p_0 = 0$;
- lubrifiantul este incompresibil;
- efectele termice sunt neglijabile în primă fază; acestea sunt: variația vâscozității dinamice cu temperatura și dilatarea lubrifiantului și a elementelor contactului.

Comportarea newtoniană a fluidului. La presiuni mari densitatea poate crește cu ~20% iar vâscozitatea poate avea următoarea dependență:

$$\eta = \eta_0 e^{\alpha p - \beta T} \quad (2.1)$$

în care α este coeficientul de piezovâscozitate și β - coeficientul de termovâscozitate, η_0 este vâscozitatea cunoscută, la presiune și temperatură normală.

Efectele presiunilor mari. Considerând un proces izoterm (specific regimului stabilizat), vâscozitatea dinamică rămâne o funcție dependentă doar de presiune:

$$\eta = \eta_0 e^{\alpha \cdot p} \quad (2.2)$$

Pentru un contact infinit lung, ecuația Reynolds devine:

$$e^{-\alpha \cdot p} \frac{dp}{dx} = 12 \cdot \eta_0 \cdot U \frac{h - \tilde{h}}{h^3} \quad (2.3)$$

Înălțimea peliculei h se scrie:

$$h = h_0 + \frac{x^2}{2 \cdot R_e} + w(x) \quad (2.4)$$

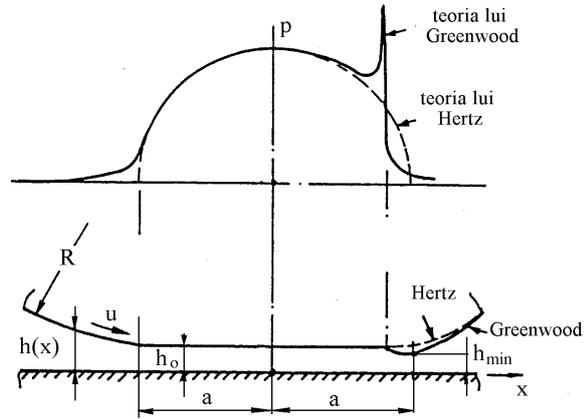


Fig. 2.1 Contactul elastohidrodinamic [Dowson,1977]

în care h_0 este grosimea peliculei de fluid

dacă corpurile ar fi perfect rigide, $h' = x^2 / (2R_e)$ este o componentă determinată de forma teoretică (parabolică) a interstițiului. R_e este raza echivalentă de curbură, $w(x)$ este componenta grosimii peliculei rezultată din deformarea elastică a corpurilor solide și care se estimează considerând modelul clasic din teoria elasticității semi-spațiului elastic, [Dowson, 1977]:

$$w(x) = -\frac{2}{\pi \cdot E'} \int_{s_1}^{s_2} p(s) \ln(x-s)^2 ds + C \quad (2.5)$$

Formulele de calcul elaborate de specialiști [Dowson], [Hamrock], [Olaru] se aplică oricărui tip de contact (punctual, liniar sau eliptic). Acestea se aplică pentru un număr mare de combinații de materiale în contact, inclusiv oțel pe oțel, și pentru presiuni maxime de până la 4 GPa.

$$h_{\min} = 3,63 \cdot R_e \cdot \left(\frac{U \cdot \eta_0}{E' \cdot R_e} \right)^{0,68} \cdot (\alpha \cdot E')^{0,49} \cdot \left(\frac{W}{E' \cdot R_e^2} \right)^{-0,073} \cdot (1 - e^{-0,68 \cdot k}) \quad (2.6)$$

în care h_{\min} – grosimea minimă a peliculei de lubrifiant, [m]; U – viteza suprafețelor la intrarea în contact, [m/s]; $U = (U_A + U_B) / 2$, U_A și U_B se referă la vitezele corpurilor A și respectiv B; η_0 – vâscozitatea dinamică a lubrifiantului, la presiunea atmosferică, [Pa·s]; E' – modulul de elasticitate echivalent, [Pa];

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1 - \nu_A^2}{E_A} + \frac{1 - \nu_B^2}{E_B} \right] \quad (2.7)$$

ν_A , ν_B – coeficienții Poisson pentru corpurile în contact A, respectiv B, E_A , E_B – modulul de elasticitate pentru corpurile A, respectiv B, [Pa]; R_e – raza echivalentă, [m];

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} \quad (2.8)$$

R_A, R_B – razele corpurilor (sferelor) în contact A, respectiv B, [m]; α – coeficient de piezovâscozitate, [m^2/N];

$$\alpha = \frac{0,0129 \cdot \ln(10^4 \cdot \eta_0)}{p_H^{0,25}}, [\text{MPa}^{-1}] \quad [\text{Paleu, 2002}], [\text{Gold, 2002}] \quad (2.9)$$

p_H – presiunea hertziană, [MPa]; W – sarcina în contact, [N]; k – parametrul de elipticitate;

$$k = \frac{a}{b} \quad (2.10)$$

cu a – semiaxa elipsei de contact în direcție transversală, [m]; b – semiaxa elipsei de contact în direcția de mișcare, [m]. În cazul contactului punctual, $k = 1$.

Pentru testul cu patru bile, contactul dintre două bile se caracterizează prin:

- sarcina în contact

$$W = \frac{F}{3 \cdot \cos(\alpha)} = \frac{F}{3 \cdot \cos(35,264^\circ)} \quad [\text{N}] \quad (2.11)$$

- viteza de alunecare

$$U = \frac{U_A}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{60} \cdot \frac{R_A}{\sqrt{3}} \quad [\text{m/s}], \quad U_B \neq 0 \quad (2.12)$$

în care F – încărcarea axială, aplicată pe axul mașinii cu patru bile, [N]; n – turația axului mașinii cu patru bile, [rot/min].

Grosimea filmului de lubrifianț poate fi exprimată și în funcție de următorii factori adimensionali [Cameron, 1983], [Dowdon, 1977], [Olaru, 2002]:

- factorul grosimii peliculei: $H = \frac{h_{\min}}{R_e} \quad (2.13)$

- factor de viteză: $U = \left(\frac{U \cdot \eta_0}{E' \cdot R_e} \right) \quad (2.14)$

- factor de material: $G = (\alpha \cdot E')$ (2.15)

- factor de sarcină: $W = \left(\frac{W}{E' \cdot R_e^2} \right) \quad (2.16)$

- factorul formei contactului (factor de elipticitate), k (2.17)

În cazul contactului dintre două sfere identice, ecuația (2.13) devine:

$$H = 3,63 \cdot U^{0,68} \cdot G^{0,49} \cdot W^{-0,073} \cdot (1 - e^{-0,68k}) \quad (2.18)$$

În general, se disting patru regimuri de ungere (cu peliculă completă) [Cameron, 1983], [Dowdon, 1977], [Olaru, 2002], [Stachowiak, 2005] fiecare caracterizându-se prin condițiile de funcționare și proprietățile materialelor: regim izovâscos-rigid (IVR), regim piezovâscos-rigid (PVR), regim izovâscos-elastic (IVE), regim piezovâscos-elastic (PVE).

Ecuțiile grosimii peliculei de lubrifiant au fost dezvoltate pentru fiecare din aceste regimuri. Modelul de calcul se bazează pe introducerea unui set de parametri adimensionali utilizați pentru calculul grosimii peliculei de lubrifiant [Stachowiak, 2005]:

- parametrul adimensional al filmului:
$$\bar{H} = H \cdot \left(\frac{W}{U}\right)^2 \quad (2.19)$$

- parametrul adimensional de vâscozitate:
$$G_V = \frac{G \cdot W^3}{U^2} \quad (2.20)$$

- parametrul adimensional de elasticitate:
$$G_E = \frac{W^{8/3}}{U^2} \quad (2.21)$$

- parametrul adimensional de elipticitate (2.22)

Formulele pentru calculul grosimii adimensionale a peliculei de lubrifiant pentru cele patru regimuri de ungere sunt [Hamrock, 2004], [Stachowiak, 2005]:

Regimul izovâscos-rigid

$$\left(\bar{H}_{\min}\right)_{IVR} = 128 \cdot k^{\pi/2} \cdot \left[0,131 \cdot \arctg\left(\frac{k^{\pi/2}}{2}\right) + 1,683\right]^2 \cdot \left(1 + \frac{2}{3} \cdot k^{-\pi/2}\right)^{-2} \quad (2.23)$$

Regimul piezovâscos-rigid

$$\left(\bar{H}_{\min}\right)_{PVR} = 1,66 \cdot G_V^{2/3} \cdot \left(1 - e^{-0,68k}\right) \quad (2.24)$$

Regimul izovâscos-elastic

$$\left(\bar{H}_{\min}\right)_{IVE} = 8,70 \cdot G_E^{0,67} \cdot \left(1 - 0,85 \cdot e^{-0,31k}\right) \quad (2.25)$$

Regimul piezovâscos-elastic

$$\left(\bar{H}_{\min}\right)_{PVE} = 3,42 \cdot G_V^{0,49} \cdot G_E^{0,17} \cdot \left(1 - e^{-0,68k}\right) \quad (2.26)$$

În funcție de regimul identificat, grosimea minimă a peliculei de lubrifiant se calculează:

$$h_{\min} = \left(\bar{H}_{\min}\right) \cdot R \cdot \left(\frac{U}{W}\right)^2 \quad (2.27)$$

Hamrock [Hamrock, 2004] dezvoltă o metodă de identificare a regimului de lubrifiere în cazul contactului punctual, prin realizarea pentru fiecare parametru de elipticitate k , a unei hărți a regimurilor de lubrifiere în funcție de doi parametri adimensionali, parametrul de vâscozitate, G_V și cel de elasticitate, G_E . Metodologia este prezentată și de Stachowiack [Stachowiack, 2005] și Olaru [Olaru, 2002].

Construirea hărții regimurilor de lubrifiere pentru un contact punctual (caracterizat prin anumite materiale ale corpurilor solide și printr-un anumit lubrifiant) se realizează într-un sistem de coordonate dublu logaritmic, cu parametrul adimensional de elasticitate G_E pe abscisă și cu parametrul adimensional de vâscozitate G_V pe ordonată. În următoarele hărți, liniile întrerupte delimitează cele patru regimuri de lubrifiere.

Metodologia de trasare a hărții regimurilor de lubrifiere, pentru un contact punctiform, caracterizat prin parametru adimensional de elipticitate $k = 1$, conține pașii [Georgescu, 2015], [Olaru, 2002], [Hamrock, 2004].

1. Pentru valoarea parametrului adimensional de elipticitate k dată, se calculează parametrul adimensional al grosimii peliculei de lubrifiant $(\bar{H}_{\min})_{IVR}$, cu relația (2.23).

2. Parametrul $(\bar{H}_{\min})_{IVR}$, determinat la pasul 1, se egalează cu parametrul adimensional al grosimii filmului de lubrifiant $(\bar{H}_{\min})_{PVR}$, dat de relația (2.24) și se determină parametrul adimensional de vâscozitate $G_{V,1}$:

$$G_{V,1} = \left[\frac{(\bar{H}_{\min})_{IVR}}{141 \cdot (1 - e^{-0,0387 \cdot k^{\pi/2}})} \right]^{1/0,375} \quad (2.28)$$

3. Pentru valoarea lui k impusă, împreună cu valoarea $(\bar{H}_{\min})_{IVR}$, determinată la pasul 1 și cu valoarea $G_{V,1}$, determinată la pasul 2, se determină parametrul de elasticitate $G_{E,1}$ cu relația:

$$G_{E,1} = \left[\frac{(\bar{H}_{\min})_{IVR}}{3,42 \cdot G_{V,1}^{0,49} \cdot (1 - e^{-0,68 \cdot k})} \right]^{1/0,17} \quad (2.29)$$

Se obține punctul $A_{1,1}$, de coordonate $G_{E,1}$ și $G_{V,1}$ care reprezintă primul punct al liniei de delimitare dintre regimurile de lubrifiere PVE și PVR. Se trasează frontiera dintre regimul IVR și regimul PVR, ducând o linie orizontală de la punctul $A_{1,1}$ până la axa ordonatelor.

4. Cu aceleași valori pentru parametrii adimensionali k și $(\bar{H}_{\min})_{IVR}$, se determină parametrul adimensional de elasticitate $G_{E,2}$, cu relația:

$$G_{E,2} = \left[\frac{(\bar{H}_{\min})_{IVR}}{8,70 \cdot (1 - 0,85 \cdot e^{-0,31 \cdot k})} \right]^{1/0,67} \quad (2.30)$$

5. Pentru aceleași valori pentru parametrii k și $(\bar{H}_{\min})_{IVR}$, împreună cu valoarea lui $G_{E,2}$, se determină noul parametru adimensional de vâscozitate $G_{V,2}$, cu relația:

$$G_{V,2} = \left[\frac{(\bar{H}_{\min})_{IVR}}{3,42 \cdot G_{E,2}^{0,17} \cdot (1 - e^{-0,68 \cdot k})} \right]^{1/0,49} \quad (2.31)$$

Se obține punctul $A_{1,2}$, de coordonate $G_{E,2}$ și $G_{V,2}$, care reprezintă primul punct al liniei de delimitare dintre regimurile de lubrifiere PVE și IVE. Punctele $A_{1,1}$ și $A_{1,2}$ se unesc cu o

linie dreaptă și se obține frontiera dintre regimul IVR și regimul PVE. Se trasează frontiera dintre regimul IVR și regimul IVE, ducând o linie verticală de la punctul $A_{1,2}$ până la axa absciselor.

6. Se alege o nouă valoare pentru $(\bar{H}_{\min})_{IVR}$, mai mare decât cea anterioară și se repetă pașii de la 2 la 5, obținându-se noi puncte $A_{i,1}$ și $A_{i,2}$. Punctele $A_{1,1}, A_{2,1}, \dots, A_{i,1}$ se unesc și determină frontiera dintre regimurile PVR și PVE, iar punctele $A_{1,2}, A_{2,2}, \dots, A_{i,2}$ determină, prin unire, frontiera dintre regimurile PVE și IVE.

2.2. Regimuri de lubrifiere calculate pentru contactul de alunecare bilă-bilă cu lubrifianț pe bază de ulei de soia

În modelele de calcul ale grosimii filmului de lubrifianț s-au utilizat valori ale vâscozității dinamice, η_0 , obținute prin prelucrarea rezultatelor experimentale pentru această lucrare. Pentru fiecare lubrifianț s-a calculat regimul de lubrifiere pentru diferite regimuri de lucru. Regimul de lucru este caracterizat prin viteza și forța normală (aplicată pe bila rotitoare). Calculele s-au efectuat pentru combinații (F, v) , cu următoarele valori: $v = 0,38$ m/s, $v = 0,53$ m/s și $v = 0,69$ m/s și $F = 100$ N, $F = 200$ N și $F = 300$ N.

Autorul a utilizat un program în Excel [Georgescu, 2015] care permite efectuarea rapidă a calculelor pentru diverse combinații, incluzând materialul bilelor, lubrifianț (vâscozitate dependentă de temperatură și presiune prin α și β), viteza de alunecare, sarcina.

Ipoteză: regim stabilizat de lubrifiere (temperatură constantă, vâscozitate constantă la presiunea și temperatura de lucru).

Luând în considerare rezultatele privind influența temperaturii asupra vâscozității dinamice, hărțile regimului de lubrifiere au fost trasate pentru 20 și 45°C.

În Figurile 2.2 și 2.3, detaliile regimurilor de ungere sunt date numai pentru concentrațiile de 1%. În figura 2.3 sunt poziționate regimurile de testare la temperatura de 20°C.

La nivelul contactului punctual, pentru toți lubrifianții utilizați în tribotesterul cu patru bile, regimul de lubrifiere este de tip **piezovâscoelastic (PVE)**, foarte apropiat de regimul izovâscoelastic (IVE), pentru toate domeniile de viteze de alunecare, încărcări axiale și vâscozități considerate în acest plan de încercări. Creșterea încărcării axiale, a vitezei de alunecare și a vâscozității nu face decât să apropie regimul de domeniul izovâscorigid (IVR).

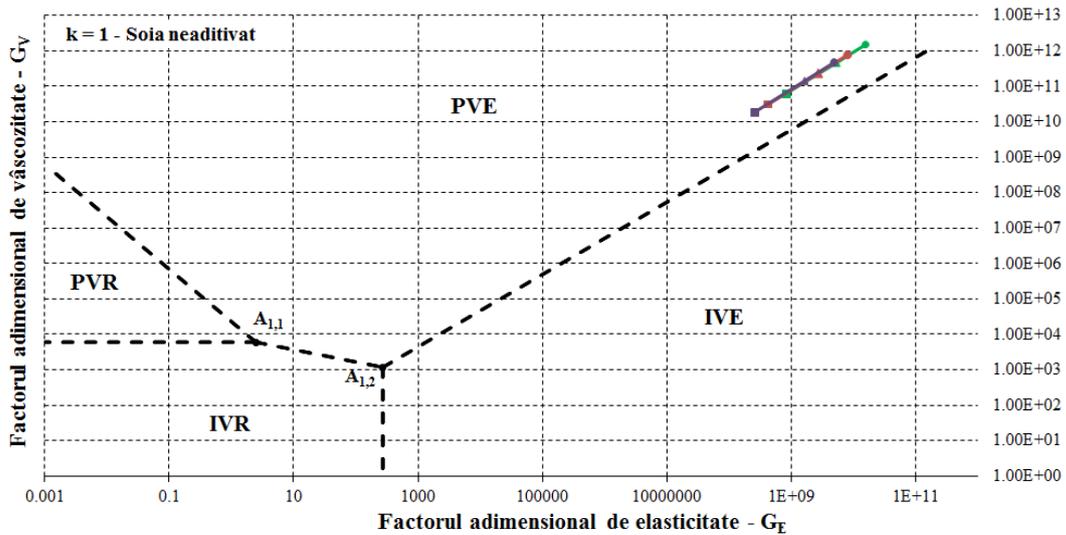


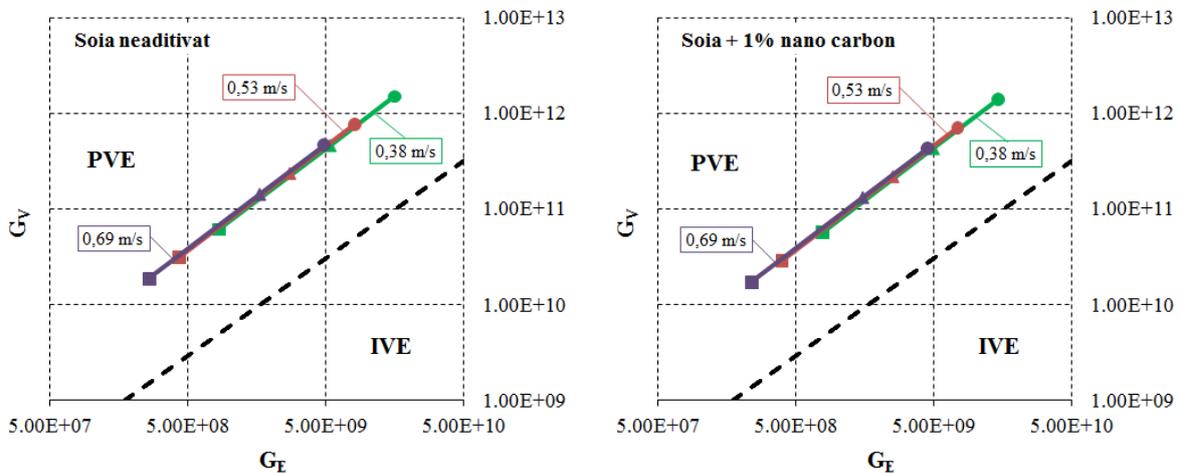
Fig. 2.2. Harta regimurilor de lubrifiere pentru $k = 1$, ulei de soia, regim izoterm ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Legendă:culoarea reprezintă viteza (verde $v = 0,38\text{ m/s}$, roșu $v = 0,53\text{ m/s}$, albastru $v = 0,69\text{ m/s}$), simbolurile sunt pentru sarcina pe axul mașinii: ● – $F = 100\text{ N}$; ▲ – $F = 200\text{ N}$; ■ – $F = 300\text{ N}$

2.3. Calculul grosimii minime a peliculei de lubrifiant

După identificarea regimului de ungere, s-a calculat, cu ajutorul relațiilor (2.26) și (2.27), grosimea minimă a filmului de lubrifiant pentru toți lubrifianții analizați și pentru toate domeniile de viteze și încărcări. În privința vâscozității dinamice, calculele s-au făcut pentru valorile determinate experimental în Capitolul 5, pentru temperaturile de 20°C și 45°C .

Se constată (Fig. 2.3) că grosimea minimă a peliculei de lubrifiant depinde în mai mare măsură de viteza de alunecare și de vâscozitatea lubrifiantului, respectiv de parametrul adimensional de viteză U , pentru toți lubrifianții analizați. Cea mai mare grosime minimă a peliculei se obține pentru uleiul de soia (care are vâscozitatea dinamică cea mai mare) și pentru lubrifiantul aditivat cu nano carbon (care are vâscozitatea dinamică în același interval cu cel al uleiului de soia neaditivat (vezi Fig. 5.9), iar cele mai mici valori pentru h_{\min} s-au obținut, pentru uleiul de soia aditivat cu nano grafit, cu vâscozitatea dinamică cea mai mică (vezi Fig. 5.9).



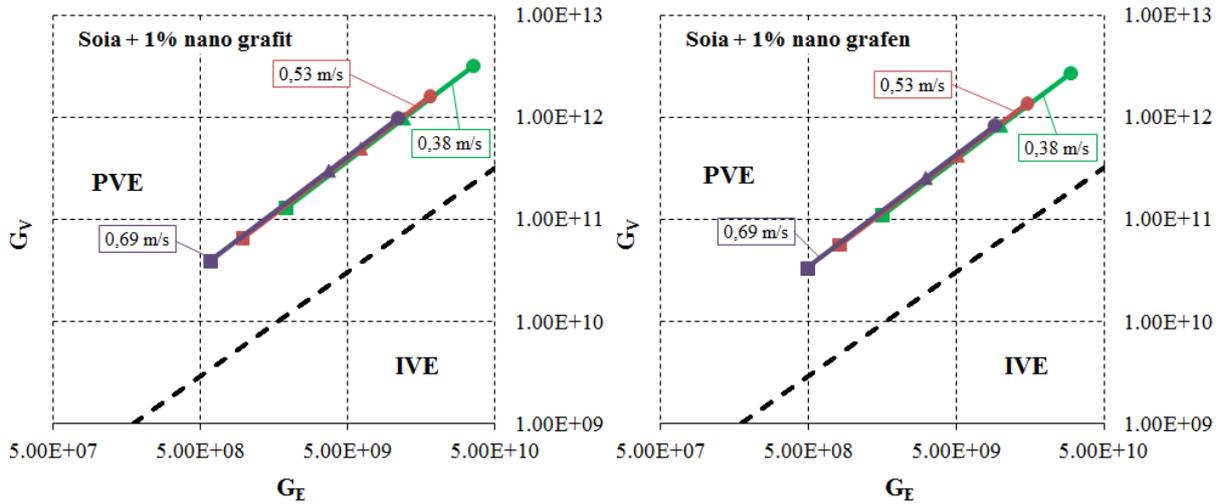


Fig. 2.3. Detalii ale hărților regimului de lubrifiere pentru lubrifianții aditivăți cu nano carbon (20°C)

Dacă se compară cele două grafice din Fig. 2.4, se observă

- alura curbelor se păstrează,
- grosimea teoretică este de ordinul 10^{-8} m (submicronică),
- influența sarcinii este relativ mai slabă comparativ cu influența vitezei,
- la ambele temperaturi grosimea cea mai mare se obține pentru viteza cea mai mare ($v = 0,69$ m/s) și scade ușor cu sarcina,
- temperatura are o influență foarte puternică: h_{min} (20°C) este de aproximativ două ori mai mare decât h_{min} (45°C),
- în plus, valorile h_{min} la temperatura de 45°C sunt grupate într-un interval mai îngust,
- viteza are o influență mai mică la temperatură mai mare sau, altfel spus, are o influență mai mică pentru fluide cu vâscozitate dinamică mică.

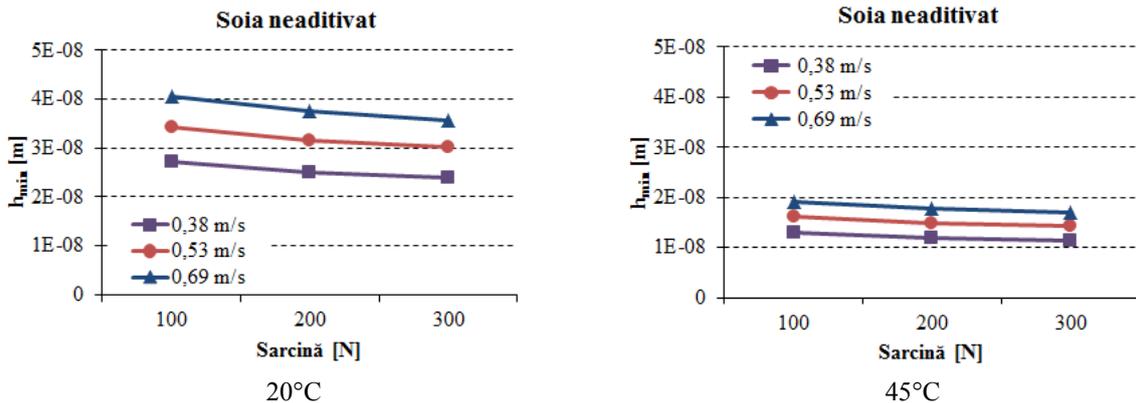


Fig. 2.4. Influența sarcinii axiale și a vitezei de alunecare asupra valorii calculate a grosimii minime a filmului de lubrifiant, pentru uleiul de soia neaditivat

Panta evoluției h_{min} cu sarcina este mică, ceea ce reflectă concluziile formulate de Dowson și Hamrock că factorul de sarcină influențează mai puțin grosimea peliculei comparativ cu factorul vitezei [Dowson, 1977], [Hamrock, 2004]. La 45°C, influența sarcinii (panta curbelor) este și mai mică (Fig. 2.4)

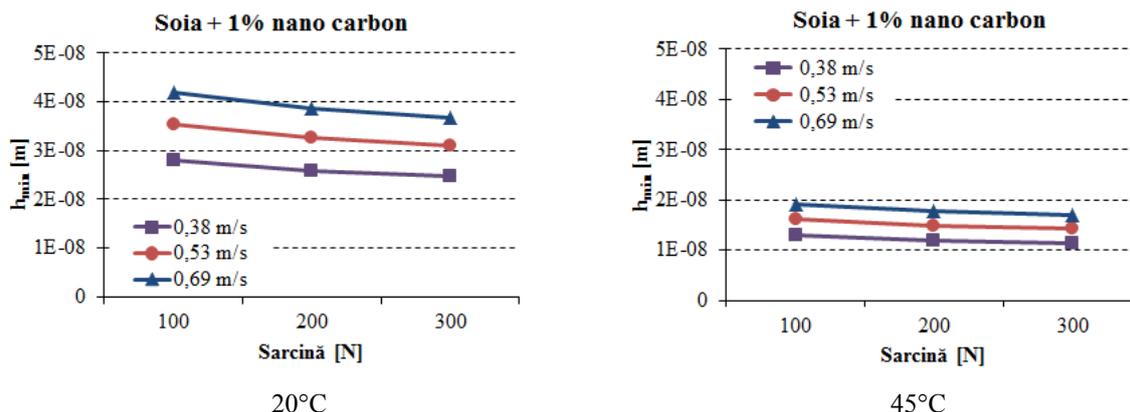


Fig. 2.5. Influența sarcinii axiale și a vitezei de alunecare asupra valorii calculate a grosimii minime a filmului de lubrifianț, pentru clasa de lubrifianți aditivati cu nanocarbon amorf

Se observă următoarele:

- influența concentrației aditivului la 20°C este aproape neobservabilă. Tabelele 2.1, 2.2 dau câteva valori ale h_{min} , pentru regimul cu $F = 300$ N; h_{min} (soia neaditivat) este doar puțin mai mic decât h_{min} ($c = 0,5\%$) nano carbon și h_{min} ($c = 1\%$) nano carbon,

- h_{min} are o ușoară tendință de creștere cu concentrația aditivului, chiar față de uleiul de soia neaditivat.

De exemplu, la regimul $F = 100$ N și $v = 0,38$ m/s, valorile obținute sunt de h_{min} ($c = 0,25\%$) nano carbon = $2,24 \cdot 10^{-8}$ m, h_{min} ($c = 0,5\%$) nano carbon = $2,4 \cdot 10^{-8}$ m.

La 45°C, tendința se păstrează dar diferențele sunt mai mici.

Tabelul 2.1. Soia + nano carbon, $F = 300$ N

Viteză	20°C				45°C			
	Concentrația aditivului (%wt)							
	0	0,25	0,5	1	0	0,25	0,5	1
	h_{min} ($\times 10^{-8}$ m)							
0,38 m/s	2,39	2,24	2,4	2,5	1,1	0,93	1,1	1,1
0,53 m/s	3,01	2,82	3,0	3,1	1,4	1,2	1,4	1,4
0,69 m/s	3,57	3,34	3,6	3,7	1,7	1,4	1,7	1,7

La 20°C, influența concentrației nano grafenului seamănă cu cea obținută pentru nano carbon, dar cu valori mai mici. La 45°C, influența concentrației aditivului a dus la obținerea de curbe foarte apropiate și foarte puțin influențate de concentrație h_{min} este aproape aceeași pentru toate concentrațiile avute în vedere fiind justificat de valorile foarte apropiate pentru vâscozitatea lubrifianților cu nanogرافit la temperatura de 45°C. Valorile pentru h_{min} pentru lubrifianții cu grafen sunt sub 10^{-8} m.

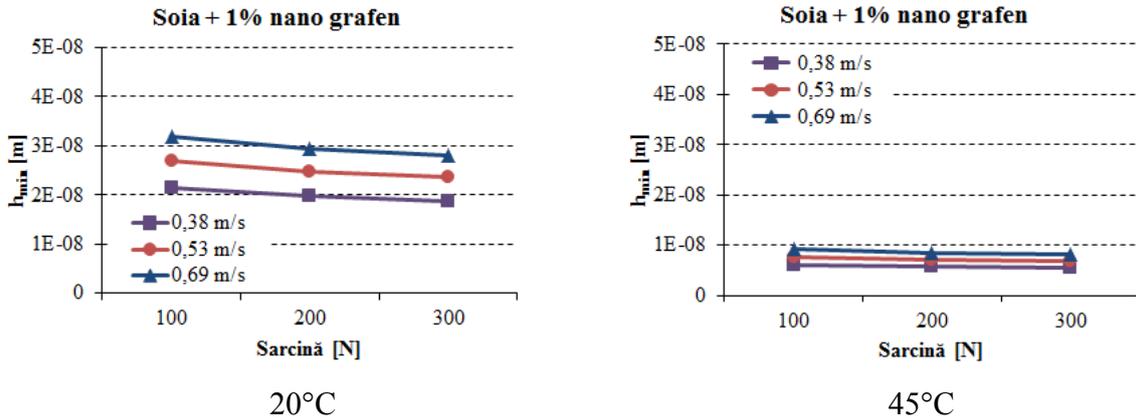


Fig. 2.6. Influența sarcinii axiale și a vitezei de alunecare asupra valorii calculate a grosimii minime a filmului de lubrifianț, pentru clasa de lubrifianți aditivați cu nanografen

Tabelul 2.2. Soia + nano grafen, F = 300 N

Viteză	20°C				45°C			
	Concentrația aditivului (%wt)							
	0	0,25	0,5	1	0	0,25	0,5	1
	$h_{min} (x 10^{-8} m)$							
0,38 m/s	2,39	2	2	1,9	1,1	0,41	0,54	0,54
0,53 m/s	3,01	2,5	2,5	2,4	1,4	0,52	0,68	0,68
0,69 m/s	3,57	2,9	2,9	2,8	1,7	0,62	0,81	0,81

2.4. Concluzii pe baza evaluării regimurilor teoretice de lubrifiere

S-au trasat hărți ale regimului de lubrifiere și s-au identificat regimurile de lubrifiere în cazul testelor pe mașina cu patru bile (contact punctual, $k = 1$), pentru cele trei categorii de lubrifianți aditivați și pentru uleiul de soia neaditivat. S-a constatat (Figurile 2.2 și 2.3) că pentru toți lubrifianții testați, regimul de lubrifiere este de tip piezovâscoelastic (PVE).

S-a calculat grosimea minimă teoretică a filmului de lubrifianț (pentru regimul de lubrifiere determinat) pentru toți lubrifianții testați și pentru toate domeniile de turații, încărcări axiale și vâscozități dinamice considerate. Valorile obținute ale grosimilor filmului, pentru lubrifianții analizați, sunt foarte apropiate și comparabile cu valoarea rugozității R_a a suprafețelor inițiale în contact.

Figura 2.7 prezintă grafic influența naturii și concentrației aditivului asupra grosimii minime teoretice, la 20°C și 45°C. S-a ales regimul cel mai sever de testare, dar tendințele sunt aceleași, ținând seama de graficele din Figurile 2.2, 2.3.

Se pot formula următoarele concluzii:

- pentru uleiul de soia neaditivat, cu creșterea temperaturii h_{min} scade,
- pentru toate regimurile, h_{min} (soia) este mai mare, cu excepția h_{min} (carbon, $c = 1\%$), la 20°C, dar la 45°C valorile sunt egale,
- aditivarea cu nano carbon influențează foarte puțin h_{min} ,

- la creșterea temperaturii toți lubrifianții analizați au avut h_{\min} mai mic. Raportul între h_{\min} (20°C) și h_{\min} (45°C) fiind cuprins între 2 pentru soia și lubrifianții cu nano carbon și 2...4 pentru lubrifianții aditivați cu nanogرافit și nanogرافen.

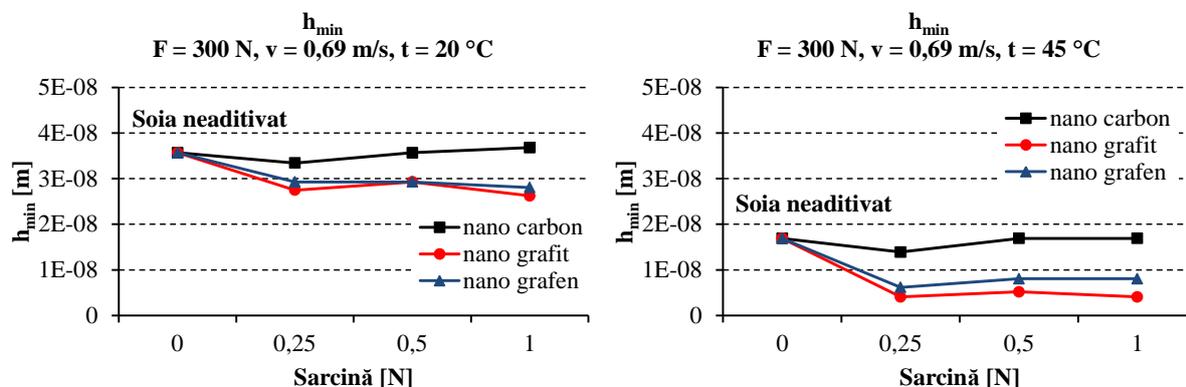


Fig. 2.7. Influența naturii și concentrației aditivului asupra grosimii minime teoretice

Dacă se analizează influența naturii lubrifianțului, se constată că nano carbonul amorf nu influențează semnificativ h_{\min} , nici la 20°C, nici la 45°C, evoluția lui h_{\min} fiind apropiată de h_{\min} (soia).

Celalți doi nanoaditivi au redus h_{\min} , dar influența naturii lor (unul fiind considerat cu o structură 3D - grafitul, celălalt cu o structură 2D - grafenul) este foarte mică la 45°C și aproape nesensibilă la 20°C.

Capitolul 3

Formularea în laborator a lubrifianților și metodologia de testare pe mașina cu patru bile

3.1. Testarea lubrifianților pe mașina cu patru bile

Testele de laborator sunt necesare pentru controlul produselor [Gold, 2002], [Holmberg, 2005], [Stachowiak, 2004], fiind aplicate în industrie și cercetare. Metodele de încercare determină dacă produsul are proprietățile fizice, chimice și de performanță, așa cum sunt specificate în cataloagele de produse. Echipamentele cu care se pot realiza aceste teste pot fi incluse în două grupe principale:

- echipamente de laborator care modelează procesele tribologice care caracterizează tribosistemele industriale sau generează procese de frecare în condiții bine determinate [Erhan, 2002], [Erhan, 2005], [Honary, 2011], [Stachowiak, 2004]; multe sunt utilizate pentru obținerea unor date comparative;

- echipamente de laborator care utilizează tribosistemele incluse în diferite sisteme tehnice reale, monitorizate de dispozitive de măsurare adecvate [Gold, 2002].

În etapa finală de formulare a unui nou lubrifianț, este necesar ca acesta să fie testat în condiții reale de exploatare sau în condiții foarte apropiate de cele care se vor crea în condiții normale sau chiar anormale de exploatare. Condițiile reale de exploatare sunt caracterizate de o mare diversitate a parametrilor de funcționare și, datorită acestui fapt, determinările trebuie să fie făcute pe un număr mare de eșantioane, cu teste repetate în aceleași condiții. Costul cercetărilor crește semnificativ pentru testele făcute în condiții reale. În scopul reducerii costurilor, specialiștii [Czichos, 2006], [Erhan, 2002], [Gold, 2002], [Stachowiak, 2004], recomandă faza de cercetare în laborator, chiar dacă sistemele de testare sunt simple și cu condiții controlate riguros în comparație cu cele din practică. Pentru laboratoare, tribotesterele sunt foarte utile, deoarece acestea permit un control riguros al parametrilor și o monitorizare corectă și continuă a acestora. Unul dintre ele, recomandat pentru simplitatea lui, este testul cu patru bile [Czichos, 2006], [Gold, 2002], [Stachowiak, 2004].

Mașina cu patru bile este destinată măsurării durabilității peliculei de ulei dintre piesele de oscilare în frecare de alunecare și măsurării valorii momentului de frecare [Chang, 2010].

Principiul de testare a lubrifianțului cu ajutorul tribotesterului (Fig. 3.3a) are la baza 4 bile, identice din punct de vedere tehnic, cu un diametru de 12,7 mm, așezate sub formă de tetraedru regulat. Cele trei bile inferioare sunt poziționate într-un suport de oțel și fixate cu ajutorul unui inel și a unei piulițe de strângere, peste care se toarnă lubrifianțul care urmează să fie testat. Încercarea se poate face cu sau fără controlul temperaturii (Fig. 3.1). Cea de-a patra bilă este prinsă într-un manșon special și poziționată în partea inferioară a unui arbore rotativ acționat de un motor electric de turație constantă sau variabilă (200 rpm – 3000 rpm).

Acesta se rotește în raport cu cele trei bile fixe la sarcinile și vitezele dorite de către operator. O secțiune a ansamblului de prindere a celor 4 bile este ilustrată în Fig 3.3b. Sarcinile sunt aplicate bilelor cu ajutorul discurilor de pe o pârghie de încărcare (acestea pot aplica forțe între 60 N și 6 kN). Ansamblul cupei este susținut, deasupra pârghiei de încărcare, de un disc care stă pe un lagăr axial, permițându-se astfel deplasarea orizontală și alinierea automată a celor trei bile inferioare în contact cu cea de-a patra bila.

Indicatorii de performanță măsurați sunt momentul de frecare și diametrul urmei de uzură (WSD) care determină, în ansamblu, capacitatea lubrifianțului de a preveni apariția de zgârâiere a suprafețelor de frecare și uzură.

Momentul de frecare exercitat între bilele testate este măsurat cu ajutorul unei mărci tensometrice prinsă între brațul fix al mașinii și brațul ansamblului cupei, care este conectat la un dispozitiv de înregistrare și mai apoi la un calculator pentru achiziționarea datelor.

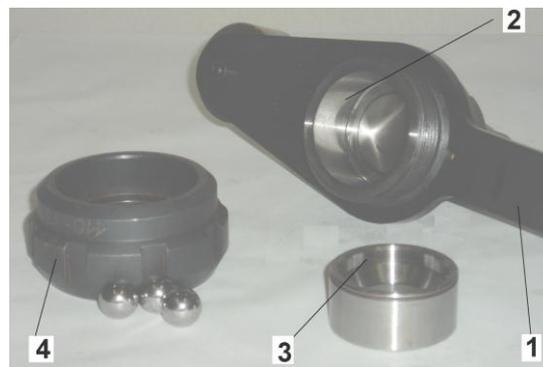


Fig. 3.1. Cupa pentru bilele fixe. 1 - pârghie pe care este montată marca tensometrică, 2 - cupa pentru bilele fixe, 3 - inel de fixare a bilelor în cupă, 4 - piulița de fixare a bilelor

Abdullah [Abdullah, 2016] a testat, conform ASTM, un ulei nanoaditivat cu 0,5% vol. particule cu 70 nm hBN în uleiul de motor diesel SAE15W-40, obținut prin ultrasonare. Punctul de gripare a fost scăzut iar urmele de uzură de adeziune au fost mai mari și mai dese la utilizarea uleiului fără nanoaditiv. Studii de acest tip au stat la baza selectării intervalelor parametrilor de testare.

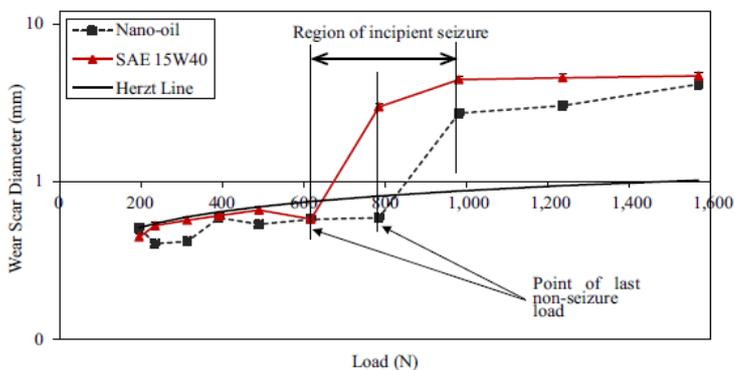


Fig. 3.2. Rezultate ale urmei de uzură [Abdullah, 2016]

Figura 3.3 prezintă mașina cu patru bile din cadrul laboratorului “LubriTest” al Universității “Dunărea de Jos” din Galați, cu încărcare maximă de 6000 N (realizată de firma Schaeffer). Aceasta se compune în principal, din: motor electric (1), corpul mașinii (2), sistemul de încărcare (3), panou electric pentru reglare și monitorizare (4), suport (5). Sistemul de măsurare și monitorizare a momentului rezistent (de frecare) a fost realizat în cadrul Universității “Dunărea de Jos” din Galați. Echipamentul cuprinde și un microscop, care poate măsura cu o acuratețe de $\pm 0,01$ mm.

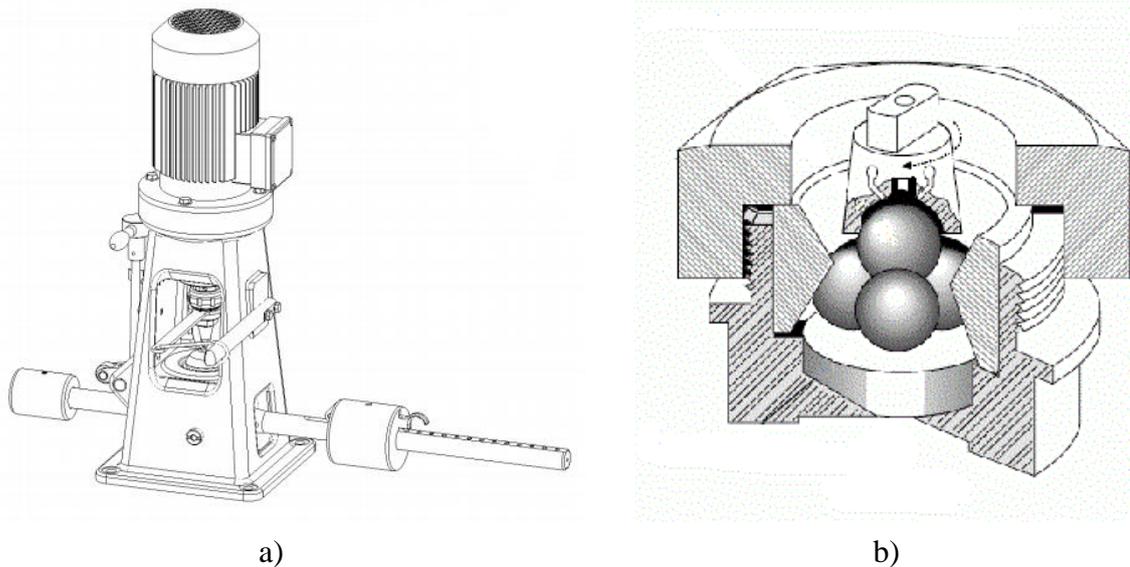


Fig. 3.3. (a) Imagine ilustrativă a mașinii cu patru bile;
(b) sistemul de fixare a celor patru bile (3 bile fixe și o bila mobilă) în timpul testării

Bilele de testare au fost achiziționate de la SKF și sunt realizate din oțel crom aliat, slefuite fin, cu diametrul de $12,7 \text{ mm} \pm 0,0005 \text{ mm}$, conform cerințelor ISO 683-17, tipul 1 [ISO 683-17].

Procedura de testare se realizează în etape respectând următoarea ordine:

- cele patru bile de testare, cupa bilelor fixe și manșonul bilei care se rotește, se curată de eventualele impurități;
- bilele se lasă să se degreseze în alcool izopropilic timp de 2 min;
- cupa pentru bilele fixe se așază în suportul de strângere;
- după uscare, se pun cele trei bile în cupă și se centrează pe poziție cu un inel de fixare;
- ansamblul se strânge cu ajutorul unei piulițe de închidere cu un moment de $68 \text{ N}\cdot\text{m} \pm 7 \text{ N}\cdot\text{m}$;
- se adaugă suficient lubrifianț de testare în interiorul cupei (8-10 ml) astfel încât cele trei bile să fie acoperite cu cel puțin 3 mm;
- cea de-a patra bila se bate în suportul de prindere și apoi se pune în mandrina tribosistemului;
- aceasta se verifică să nu se poată roti în raport cu suportul de prindere al bilei;
- ansamblul cupei bilelor se așază centrat sub arbore și în contact cu a patra bilă;
- aceasta trebuie să se poată roti liber în jurul axului celei de-a patra bile;
- se plasează greutatea necesară, pe parghia de încărcare, pentru a da sarcina dorită;

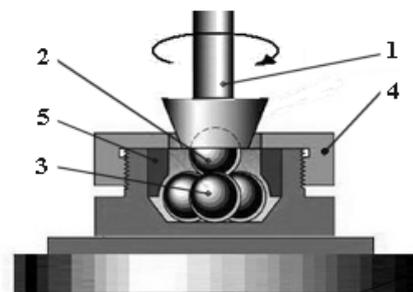


Fig. 3.4. Principalele părți mecanice ale zonei de testare

- acestea se plasează ușor, evitându-se șocul care poate deforma permanent bilele;
- se verifică, prin rotirea cupei, dacă cele trei bile sunt centrate față de bila superioară;
- se fixează marca tensometrică între bratul fix al tribosistemului și bratul cupei de lubrifiant;
- se pornesc dispozitivul de citire a momentului de frecare și se fixează la o scară echivalentă cu cea a forței de frecare; acesta trebuie adus la valoare 0 înainte de a porni tribotesterul;
- se pornesc calculatorul și soft-ul de achiziționare a datelor obținute în timpul testului;
- se pornesc motorul și cronometrul;
- la sfârșitul duratei de testare, stabilită de operator, motorul se oprește automat;
- se îndepărtează sarcina de pe bile și se salvează datele în format .xls.

3.2. Parametrii tribologici măsurabili prin teste pe mașina cu 4 bile

În acest studiu s-au analizat coeficientul de frecare și doi parametri dependenți de diametrul urmei de uzură pe bilele fixe.

Coeficientul de frecare. Pentru măsurarea forței de frecare, autorul a folosit un sistem format dintr-o punte tensometrică (conectată între batiul mașini și brațul cupei de fixare a celor 3 bile fixe), al cărui semnal a fost preluat de un sistem de achiziție tip Scout 55 și transmis la un computer (Fig. 3.5). Achiziția și prelucrarea datelor s-a efectuat cu ajutorul programului CATMAN[®] EXPRESS 4.5. Detalii privind sistemul de măsurare a momentului rezistent (de frecare) sunt date în [Șolea, 2013]. Pornind de la valorile forței de frecare, s-au determinat momentul de frecare și coeficientul de frecare.

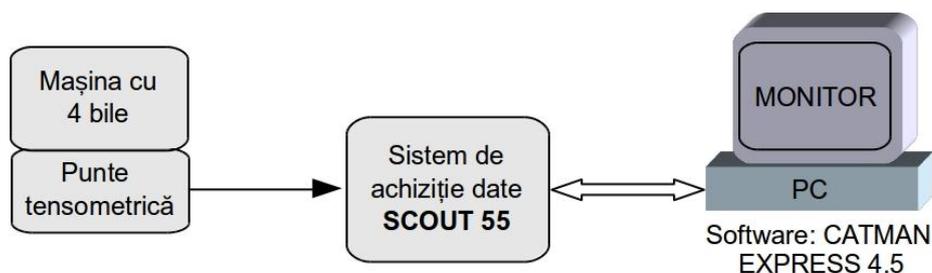


Fig 3.5. Schema bloc a sistemului de achiziție date, așa cum a fost realizată de Șolea [Șolea, 2013]

Evaluarea uzurii se poate face cu unul din parametrii:

- WSD (diametrul mediului al urmei de uzură pentru bilele fixe: media a șase diametre măsurate, câte două pe fiecare bilă, unul măsurat pe direcția de alunecare, celălalt perpendicular pe aceasta),
- rata de uzură urmei de uzură.

3.3. Metodologia de obținere a lubrifianților pe bază de ulei de soia și nano aditivi pe baza de carbon

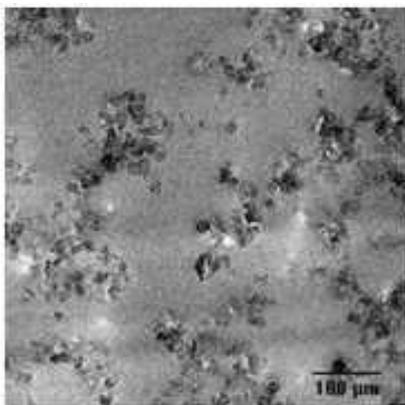
Materialele testate pentru acest studiu sunt lubrifianți pe bază de ulei de soia, obținut prin procedee de rafinare și degumare, de la Firma Prutul Galați, neaditivat sau aditivat cu nanomateriale pe baza de carbon, în diverse concentrații (0,25 wt%, 0,5 wt% și 1,0 wt%). Compoziția chimică a uleiului de soia analizat este prezentată în Tabelul 3.1.

Aditivii au fost furnizați de firma PlasmaChem [PlasmaChem, 2016]

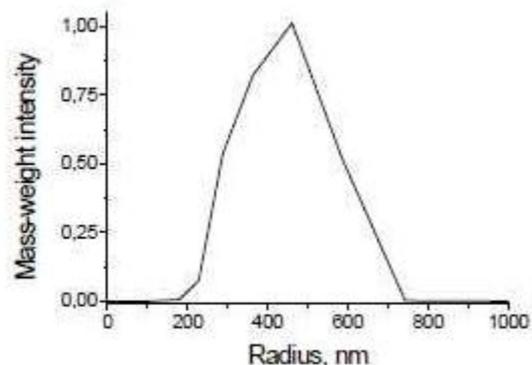
- **nano carbon:** dimensiunea medie a particulei ~ 13 nm, suprafața specifică ~ 550 m²/g (Fig. 3.6a);
- **nano grafit:** raza medie a particulelor: 400 - 450 nm (Fig. 3.6b);
- **nano grafen:** nanoplăchete cu grosimea de 1,4 nm și dimensiunea particulei până la 2 micrometri.

Tabelul 3.1. Compoziția în acizi grași pentru uleiul de soia testat

Acid	Simbol	Concentrație, %wt
Acid miritic	C14:0	0.11
Acid palmitic	C16:0	12.7
Acid palmitoleic	C16:1	0.13
Acid heptadecanoic	C17:0	0.05
Acid stearic	C18:0	5.40
Acid oleic	C18:1	21.60
Acid linoleic	C18:2	52.40
Acid linolenic	C18:3	5.70
Acid arahidic	C20:0	0.25
Acidul gondoic	C20:1	0.20
Acid eicosadenic	C20:2	0.50



a) Carbon amorf, nano pulbere



b) Dispersia razelor particulelor de grafit

Fig. 3.6 Aditivi utilizați [PlasmaChem, 2016]

Problema care trebuie rezolvată cu un astfel de aditiv anti-uzură este dispersia lui în ulei. Astfel, autorul, având în vedere faptul că uleiul de bază testat este un amestec de trigliceride ale acizilor grași (Tabelul 3.1), a propus o metodă de obținere a unei dispersii bune. Lubrifianții formulați au fost obținuți într-o cantitate mică de 200 ml fiecare. Pașii urmăriti în această tehnologie de laborator au fost similari cu cei prezentați de Cristea, 2017 [Cristea, 2017]:

- raportul masic dintre aditiv și agentul de dispersie, este 1:1, cu o precizie de 0,1 mg,

- amestecarea mecanică a aditivului și a unei cantități egale de guaiacol (furnizată de Fluka Chemică), cu formula chimică $C_6H_4(OH)OCH_3$ (2-metoxifenol), timp de 20 de minute; acest agent de dispersie este compatibil atât cu aditivul, cât și cu uleiuri vegetale,
- adăugarea treptată a uleiului de soia, măsurat pentru obținerea a 200 g de lubrifianț cu concentrațiile dorite de aditiv,
- amestecarea cu un dispozitiv de omogenizare magnetică, timp de 1 oră,
- ultrasonare + răcire a 200 g lubrifianț, timp de 5 minute, cu ajutorul sonicatorului Bandelin HD 3200 (Electronic GmbH & KG Berlin); lubrifianții se încălzesc la aproximativ 70 °C; timpul de răcire a fost de 1 oră; acest pas ultrasonare + răcire se repetă de 5 ori pentru a obține un timp total de ultrasonare de 60 de minute. Parametrii regimului de ultrasonare sunt: putere 100 W, frecvență 20 kHz \pm 500 Hz, regim continuu.

3.4. Metodologia de testare pe mașina cu patru bile

Metodologia de testare cuprinde stabilirea materialelor (aditivi și ulei de bază), obținerea lubrifianților, testarea lor, interpretarea datelor, analiza nedistructivă a urmelor de uzură prin microscopie optică și SEM, prin profilometrie 3D).

Parametrii de încercare, pentru fiecare lubrifianț testat, au fost:

- forța de încărcare – 100 N, 200 N și 300 N (\pm 5%);
- viteza de alunecare 0,383 m/s, 0,537 m/s și 0,691 m/s, corespunzând turațiilor axului mașinii cu patru bile de 1000 rpm, 1400 rpm și 1800 rpm (\pm 6 rpm),
- timpul de încercare - 60 minute (\pm 1%),
- concentrația fiecărui aditiv în lubrifianții formulați este de 0,25%, 0,50% și 1% (wt).

Lubrifianții testați au fost introduse în cupa bilelor fixe astfel încât să acopere aceste bile. Cantitatea de ulei folosită pentru fiecare test a fost de 10 ml. După fiecare test sistemul de fixare a bilelor și bilele au fost curățate și degresate cu alcool izopropilic, apoi au fost uscate în curent de aer.

Măsurarea diametrelor urmelor de uzură s-a realizat cu ajutorul unui microscop optic Neophot 2. Conform procedurii din standardul SR EN ISO 20623:2004 [SR EN ISO 20623:2004], pentru fiecare încercare s-au obținut trei urme de uzură, acestea fiind situate pe cele trei bile fixe. Pentru fiecare urmă de uzură s-au măsurat câte două diametre, primul diametru măsurat în lungul direcției de alunecare, al doilea diametru măsurat perpendicular pe primul. Fiind trei urme de uzură, s-au obținut șase diametre și s-a calculat valoarea lor medie. Această valoare reprezintă diametrul urmei de uzură, care s-a raportat pentru fiecare din încercările efectuate. Aceeași metodă de obținere a diametrului de uzură este dată și în lucrări de specialitate [Cristea, 2017], [Tiong, 2012], [Czichos, 2002]. Pentru fiecare aditiv și set de parametri de testare (F – forța axială, v – viteza de alunecare, C – concentrația aditivului).

Capitolul 4

Rezultate experimentale privind comportarea tribologică a lubrifianților formulați, pe mașina cu patru bile

4.1. Parametri tribologici analizați

Pentru evaluarea calității lubrifianților este important să se stabilească metodologia de testare (echipamente, parametri și investigații pe durata testării și după). Selectarea lor depinde în primul rând de utilizarea practică pentru care este testat lubrifianțul și un tribotester care să se apropie cât mai mult de sistemul tehnic în care va fi introdus lubrifianțul dorit.

Testele tribologice se pot grupa în teste severe și teste în condiții considerate normale de lucru.

În această lucrare testele sunt efectuate pentru regimuri normale de lucru cu lubrifianți lichizi.

S-au analizat următoarele valori ale coeficientului de frecare:

- valoare instantanee (adica la momentul t),
- valoare medie pe toată durata testului (1 oră, în acest studiu, 7200 valori înregistrate, cu o eșantionare de două înregistrări pe secundă),
- valoare medie pe ultimele 10 minute de test (argumentare: există în literatură date raportate pentru 10 minute și pentru 5 minute, și se consideră că este domeniu stabilizat al coeficientului de frecare),
- intervalul de variație al coeficientului de frecare pe 1 h și pe ultimele 10 minute.

Urma de uzură (notată cu WSD) este caracteristică mașinii cu patru bile și mulți autori dau la fel rezultatele uzurii în funcție de acest parametru.

WSD este media aritmetică a șase măsurători, două pe fiecare bilă fixă, dintr-un test. Pentru fiecare bilă, au fost măsurate diametrul de uzură pe direcția de alunecare și perpendicular pe acesta.

Rata (viteza) de uzură a WSD (notată cu $w(WSD)$) a fost calculată conform relației (4.2).

Deoarece durata testului este de 1 h, distanțele de alunecare sunt diferite :

L_{1000} ($v = 0,383$ m/s) = 1378,8 m; L_{1400} ($v = 0,537$ m/s) = 1933,2 m; L_{1800} ($v = 0,691$ m/s) = 2487 m.

Este posibil ca simplul grafic al dependenței WSD de concentrația aditivului, sarcină și viteză să nu fie relevant din cauza diferenței în distanțele de alunecare și atunci pe baza literaturii de specialitate [Holmberg, 2005], se poate evalua uzura printr-un alt parametru, numit rată de uzură

$$w = \Delta V / (F \cdot L) \quad (4.1)$$

în care: ΔV – variația volumului epruvetei (volumul de material uzat); F – sarcina; L – distanța de alunecare.

Produsul ($F \cdot L$) este lucrul mecanic efectuat de tribosistem, cu alte cuvinte, rata de uzură arată pierderea de material în volum pentru unitatea de lucru mecanic efectuat de sistem.

$$w(\text{WSD}) = \frac{\text{WSD}}{F \cdot L} \quad [\text{mm/N} \cdot \text{m}] \quad (4.2)$$

în care WSD este media urmei de uzură pentru un test, determinat ca medie a șase măsuratori, câte două pe fiecare bilă fixă, F - sarcina aplicată pe cele 4 bile, L - distanța de alunecare $L = v \cdot t$, în care v este viteza de alunecare a bilei mobile pe cele trei bile fixe iar t este timpul de testare.

Repetabilitate (precizie intradeterminare) și bias (diferența între măsurători)

Fiecare set de parametri (F , v , c) a fost repetat de două ori și Figura 4.1 prezintă evoluția coeficientului de frecare (notat cu COF) în timp pentru un test efectuat cu aceiași parametri pentru a evidenția calitatea repetabilității testelor.

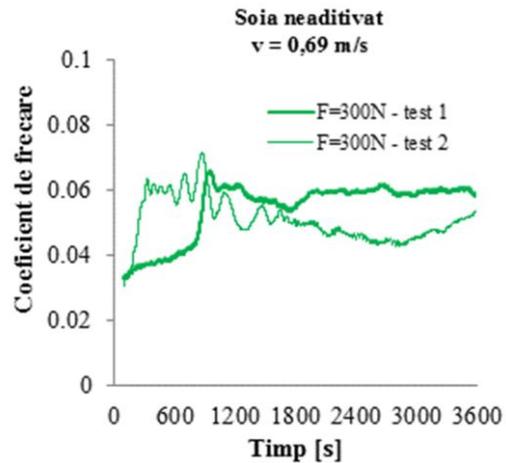


Fig. 4.1. Evoluția în timp a COF pentru două teste realizate cu aceeași parametri

4.2. Utilizarea hărților în analiza parametrilor tribologici

Toate hărțile au fost reprezentate folosind o interpolare spline, iar suprafețele sunt "obligate" să includă datele experimentale. Un punct pe o hartă de uzură reprezintă o medie a două încercări pentru același set de parametri (F [N], v [m/s], c [%]), unde F este sarcina normală pe tribotesterul cu 4 bile ($F = 100$ N, 200 N și 300 N), v este viteza de rotație $0,38$ m/s, $0,53$ m/s și $0,69$ m/s și c este concentrația masică a carbonului (0 , $0,25\%$, $0,5\%$, $1,0\%$).

În acest studiu s-au realizat hărți ale coeficientului de frecare (ca valoare medie din cele două teste executate cu aceiași parametri) și hărți ale ratei de uzură a diametrului urmei de uzură în aceleași condiții. Acestea au fost utile în evaluarea tendințelor și determinarea regimurilor de testare pentru care parametrii tribologici și comportarea tribologică a tribotesterului a fost mai bună.

Din documentația avută la dispoziție, o analiză a comportării tribologice prin discutarea hărților pentru mai mulți parametri (aici COF și $w(\text{WSD})$) este făcută pentru prima oară.

4.3 Analiza parametrilor tribologici pentru uleiul de soia neaditivat

Graficele din Fig. 4.2 sunt realizate cu ajutorul unei medii mobile pentru 200 de valori. Autorul a ales acest mod de reprezentare pentru a evidenția tendința de evoluție a

coeficientului de frecare pe durata testului de 1 oră pentru care s-au înregistrat 7200 de valori (cu o eșantionare de 2 valori pe secundă).

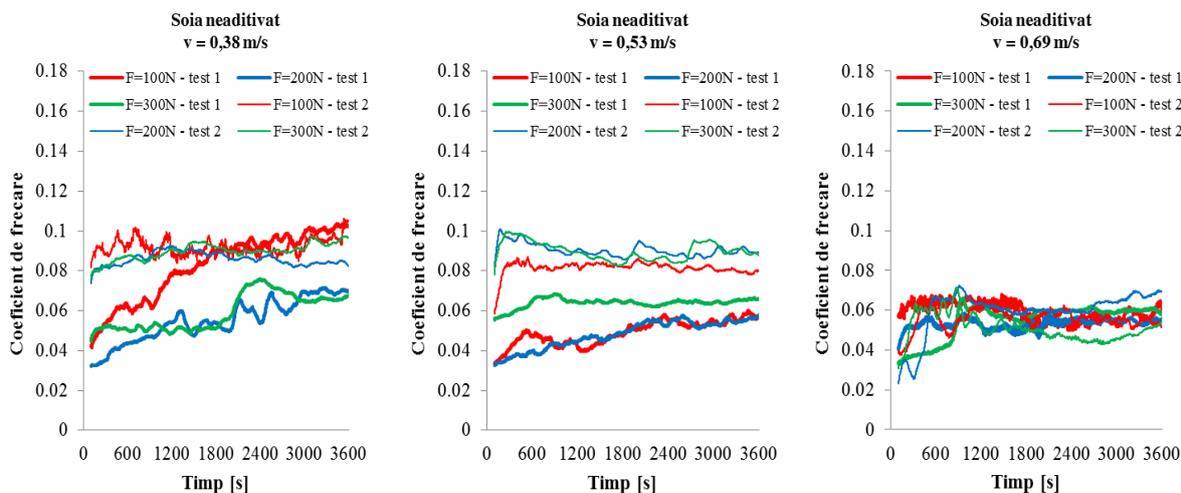
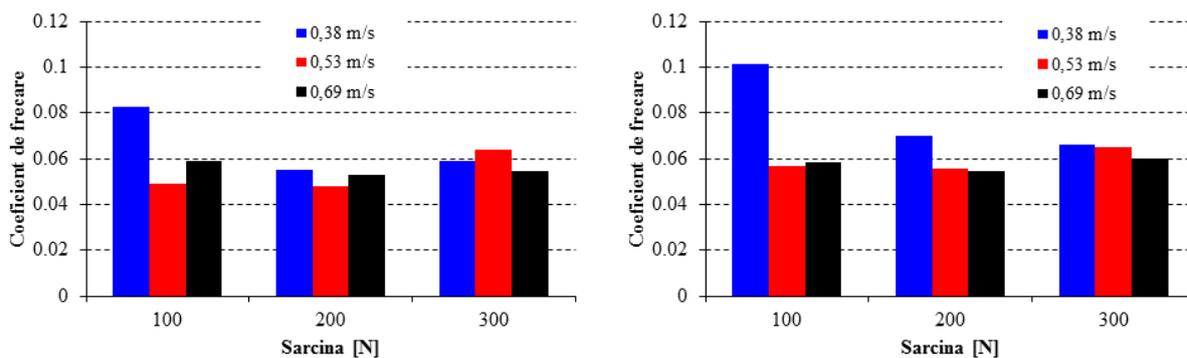


Fig. 4.2. Evoluția COF în timp în funcție de sarcină și viteză, pentru două teste cu aceiași parametri (F, v)

Valorile grupate și mai reduse pentru $v = 0,69 \text{ m/s}$ (Fig. 4.3) indică un regim cu peliculă totală, pe baza acestor teste, autorul recomandând un regim de viteză mai mare pentru uleiul de soia neaditivat. Valoarea COF se apropie de 0,1 ceea ce înseamnă că regimul de lucru tinde spre unul mixt sau cu ungere limită. Iar la forțe mici, oscilațiile COF reflectă instabilitatea regimului. Cu excepția regimului ($F = 100 \text{ N}$ și $v = 0,38 \text{ m/s}$), COF nu depinde de combinația parametrilor (F, v). Rezultatele obținute pentru uleiul de soia sunt în concordanță cu discuțiile din lucrarea lui Șolea [Șolea, 2013] și Georgescu [Georgescu, 2012], dar autorul a mărit intervalul de studiu pentru forțe și viteze.



a) media pe 1 h

b) media pe ultimele 10 min

Fig. 4.3. Media valorilor COF pe întreg testul și pe ultimele 10 min

Parametrii de uzură

O reprezentare a ratei de uzură ca în Fig. 4.4 ajută cercetătorul să observe tendințele de evoluție a parametrului de interes în funcție de două variabile, aici sarcina pe tribotester și viteza de alunecare a bilei rotitoare pe cele trei bile fixe. Pentru domeniul de sarcini și viteze analizat, uleiul de soia neaditivat a avut o tendință de scădere a $w(\text{WSD})$ cu creșterea sarcinii

și vitezei. Se observă că influența sarcinii este mai pronunțată decât influența vitezei la sarcină constantă.

Această tendință este în concordanță cu argumentația făcută de Dowson și Higginson privind generarea peliculei EHD [Dowson, 1977], deși demonstrația este făcută pentru contact liniar, acest lucru este valabil și pentru contact punctual, așa cum se vede în lucrările lui Crețu [Crețu, 2014]. Ei au demonstrat că factorul de viteză $U = \eta_o (U_1 + U_2) / (2E_{ech} \cdot R_e)$ are cea mai mare influență asupra grosimii minime, a peliculei de fluid.

Pentru uleiuri cu vâscozitate mică, factorul de material G nu poate participa la formarea peliculei în aceeași măsură cu uleiurile mai vâscoase la temperatura de lucru a contactului. [Cameron, 1983] [Gold, 2002], [Stachowiak, 2005]. În plus, uleiurile vegetale se caracterizează printr-un indice de vâscozitate mare adică variația acestei caracteristici cu temperatura este mică, mai ales la temperaturi peste 50...60 °C.

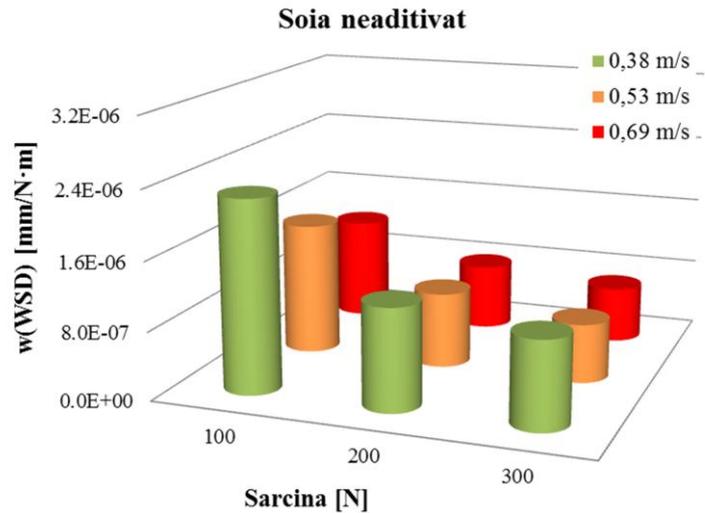
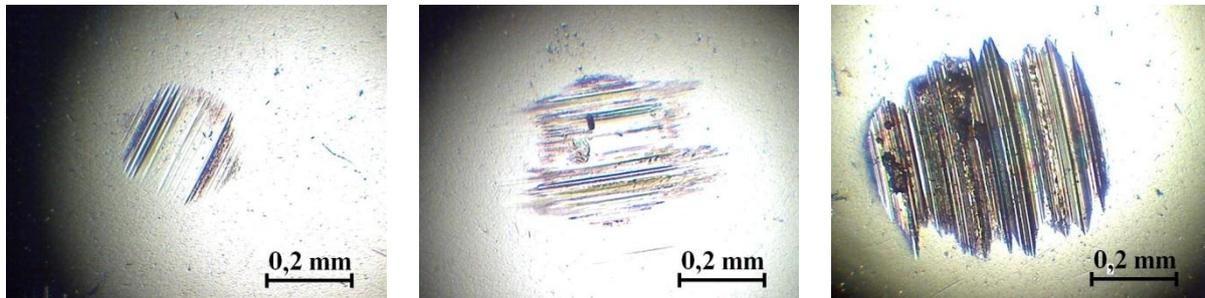


Fig. 4.4. Rata de uzură a WSD pentru uleiul de soia neaditivat



F = 100 N F = 200 N F = 300 N
 Fig. 4.5. Urme de uzură la microscop pe bilele testate cu ulei de soia neaditivat, v = 0,69 m/s

În Figura 4.5 sunt prezentate urmele de uzură pentru testul cu ulei de soia neaditivat, pentru v = 0,69 m/s. Se observă că urma de uzură crește proporțional cu sarcina, dar acest studiu la microscopul optic relevă și modul în care se dezvoltă procesul de uzură. La F = 100 N, se observă uzură abrazivă, dar nu pe toată aria contactului. Este posibil ca în zona centrală (neuzată sau puțin uzată) să se genereze parțial o peliculă de lubrifianț (presiunea fluidului este mai mare în această zonă). La F = 200 N, pe toată urma de uzură este evidentă uzura abrazivă și există și un spot în care materialul bilei a fost smuls printr-un proces de adeziune locală. La F = 300 N, urma de uzură prezintă o uzură abrazivă severă cu mai multe micro-zone de smulgeri.

Analiza datelor referitoare la uzură trebuie făcută cu atenție pentru că, în funcție de parametrul de uzură discutat, rezultatele pot ecrana unele aspecte. De exemplu, dacă se analizează Fig. 4.6 se observă că WSD crește cu sarcina, iar dependența de viteză este relativ slabă, dar rata de uzură se reduce substanțial cu creșterea sarcinii (vezi Fig. 4.4). Această diferență între parametrii de uzură s-a obținut pentru că testul cu patru bile a fost

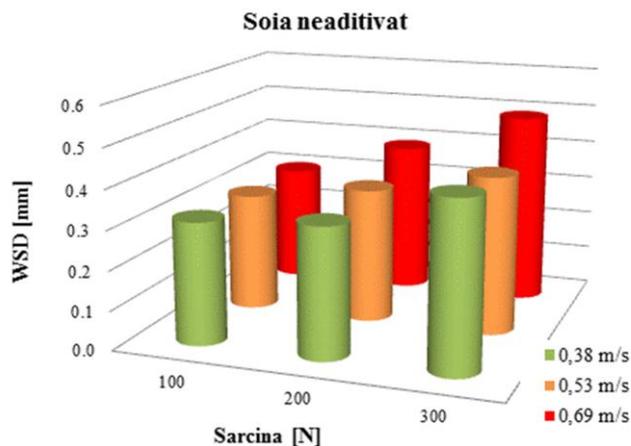


Fig. 4.6. WSD pentru uleiul de soia neaditvat la diferite viteze de testare

făcut pentru 1 h pentru toate variabilele acestuia (forță, viteză și concentrație de aditiv). Acest interval de timp a fost păstrat pentru a putea compara rezultatele obținute de autor cu rezultate din literatura de specialitate, în care marea majoritate a rapoartelor pentru teste cu 4 bile sunt făcute pentru 1 h, indiferent de viteza de testare. Este adevărat că multe lucrări nu variază viteza ca parametru de testare [Ossia, 2010], [Cretu, 2014].

Concluzia este că, pentru variația mai multor parametri de testare (aici variația vitezei determină și variația distanței de alunecare), interpretarea datelor trebuie făcută cu atenție și ținând seama că păstrarea unui parametru de testare constant (aici timpul) poate varia alți parametri importanți (aici distanța de alunecare).

4.4. Lubrifianți aditivați cu nano carbon amorf

Investigațiile SEM arată că aditivul se află pe suprafețele de frecare ca nano aglomerări, distribuite neuniform pe textura suprafeței. Particulele sau aglomerările lor par a fi laminate și este foarte probabil să acționeze ca niște elemente de laminare la scară nano, ceea ce explică valorile joase ale coeficientului de frecare în timpul testului (Fig. 4.7). Problema este că, după cum se observă, particulele nu sunt distribuite uniform pe suprafețele de contact, producând o uzură preferențială asupra zonei fără particule. Pe măsură ce particulele migrează în mișcare, aceste zone predispuse la contactul direct se schimbă, aceasta ar putea fi explicația pentru variația coeficientului de frecare în timp și cu amplitudini mari (Fig. 4.8).

Graficele coeficientului de frecare din Fig. 4.9 sunt realizate folosind o medie mobilă de 200 de valori, șantionarea fiind de 2 valori pe secundă. Discuția asupra evoluției coeficientului de frecare în timp se bazează pe comentariile făcute de Czichos [Czichos, 2006].

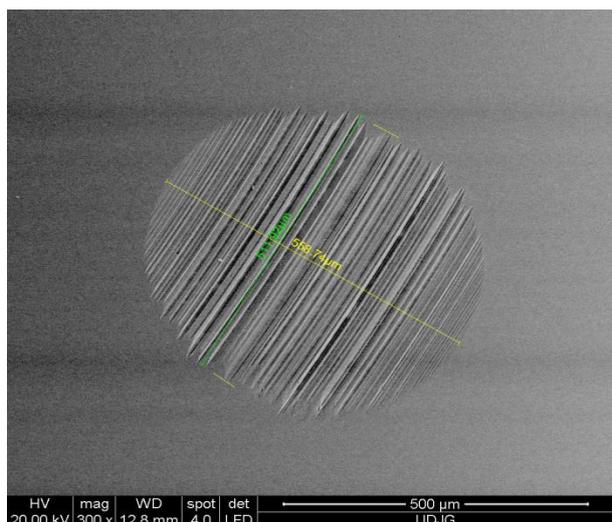


Fig. 4.7. Exemplu de măsurare WSD. Parametri: $v = 0,38$ m/s, $F = 200$ N, timp 1h, lubrifianț: ulei de soia + 1% nano carbon, bila 1

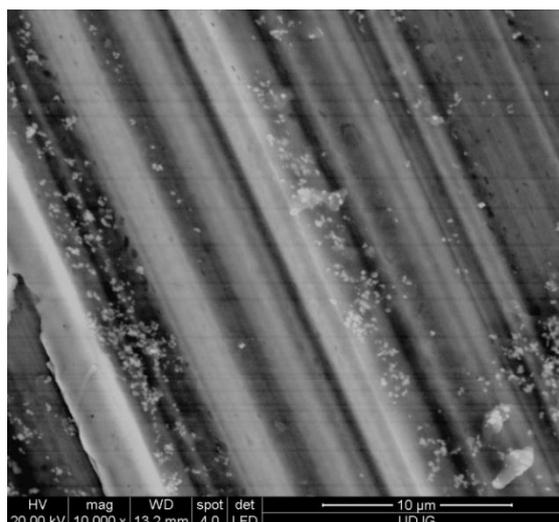


Fig. 4.8. Particule de nano carbon. Parametri: $v = 0,38$ m/s, $F = 200$ N, timp 1h, lubrifianț: ulei de soia + 1% nano carbon

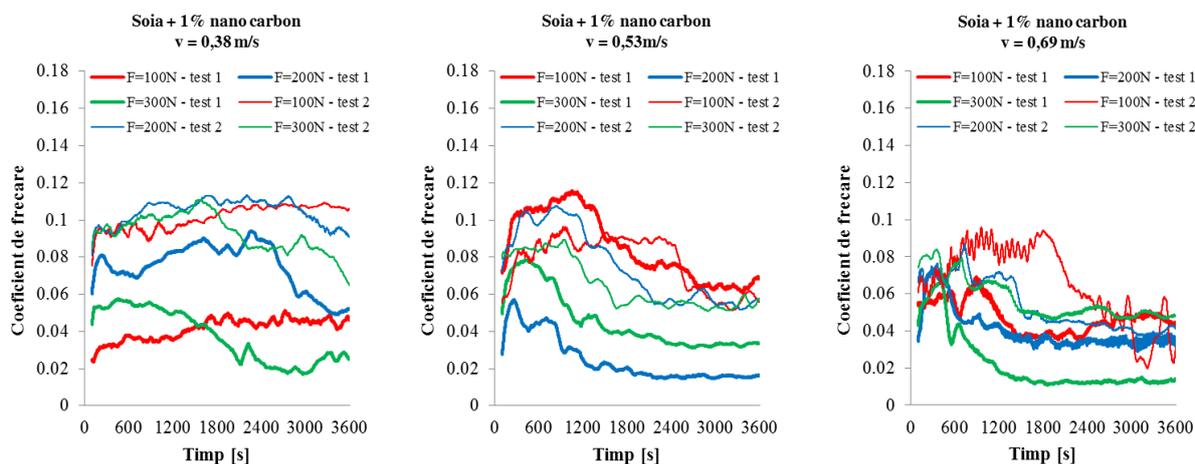


Fig. 4.9. Evoluția COF în timp în funcție de sarcină și viteză, pentru două teste cu aceiași parametri (F , v)

Astfel, coeficientul de frecare măsurat pentru uleiul de soia are tendința de a crește treptat în timp pentru viteză mică și de a rămâne într-un interval îngust, la aproape aceeași valoare pentru viteza mai mare (Fig. 4.9). Pentru lubrifianții aditivati, tendința este de a diminua coeficientul de frecare după o perioadă de funcționare de 10 ... 15 minute. Analizând Figura 4.10, se observă că, la o concentrație de 1,0% din nano-carbon, coeficientul de frecare devine mai mic pentru sarcina mai mare ($F = 300$ N) și viteza mare ($v = 0,69$ m/s). De asemenea, acest regim dă mai puțină influență asupra WSD (Figura 4.11). Sub sarcina minimă testată ($F = 100$ N), intervalul de oscilații ale COF este cel mai mare.

Pentru lubrifianții cu nano carbon s-au obținut valori medii ale COF sub 0,1 pentru toate testele. Nici valorile maxime nu au depășit 0,1, cu excepția regimului cu ($F = 100$ N, $v = 0,38$ m/s), ($F = 100$ N, $v = 0,53$ m/s) și la ($F = 300$ N, $v = 0,38$ m/s), dar doar cu puțin peste 0,1.

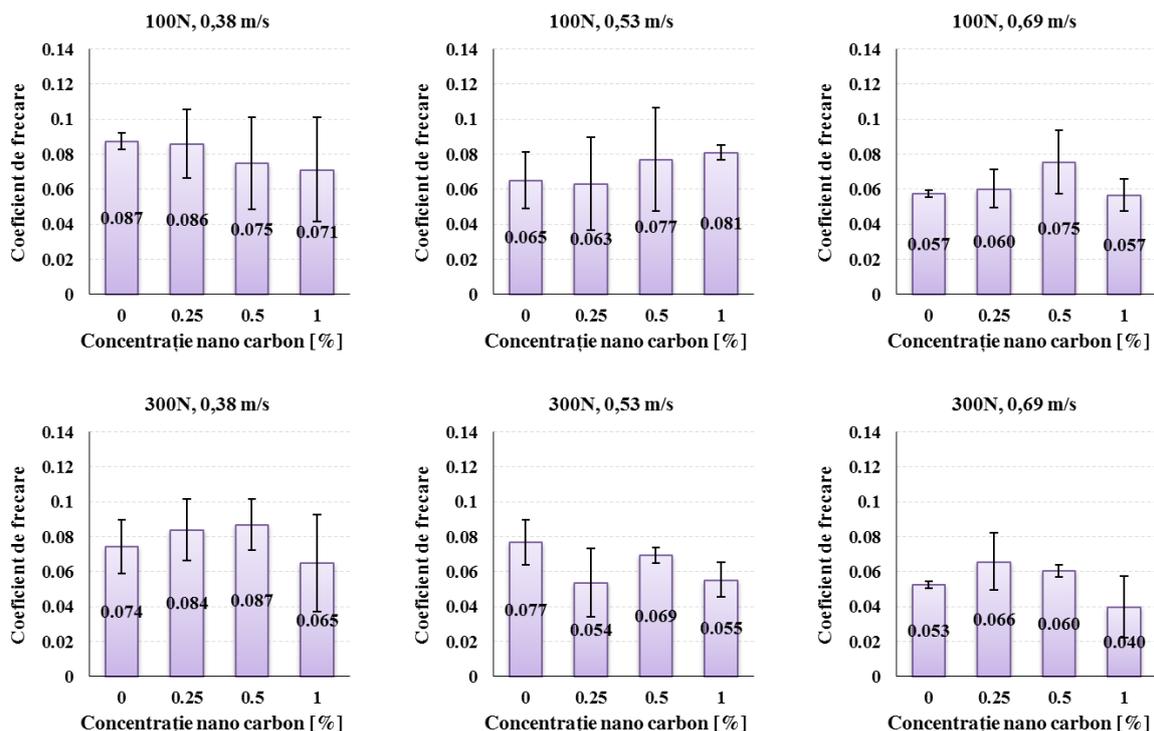


Fig. 4.10. COF (medie a valorilor pe durata unui test, două teste pentru aceiași parametri) și intervalul de împrăștiere în funcție de sarcină, viteză și concentrația nano aditivului

Aditivarea cu nano carbon a produs o tendință de scădere a COF pentru regimurile de testare extreme ($F = 100 \text{ N}$, $v = 0,38 \text{ m/s}$) și ($F = 300 \text{ N}$, $v = 0,69 \text{ m/s}$). În restul combinațiilor parametrilor de testare, influența aditivării asupra COF nu este evidentă.

Dacă se analizează prima coloană ($v = 0,38 \text{ m/s}$) din Fig. 4.11, se observă că WSD crește pentru lubrifianții nanoditivați cu carbon amorf, creșterea fiind mai mică la sarcini mici ($F = 100 \text{ N}$). Tot pe aceleași grafice se observă că WSD nu este influențată foarte clar de concentrația de aditiv. La $v = 0,69 \text{ m/s}$, WSD este mereu mai mare decât valoarea obținută cu uleiul de soia neaditivat. Din această analiză parțială ar rezulta că aditivarea cu nanocarbon pentru reducerea uzurii nu este justificată, cel puțin pentru domeniul de regimuri (F , v) testate.

Pentru lubrifianții aditivați, valoarea WSD este mai puțin sensibilă la concentrație, în special pentru $F = 300 \text{ N}$. Uleiul de soia neaditivat poate fi recomandat pentru regimuri ușoare (echivalent e cu $F = 100 \dots 200 \text{ N}$ și $v = 0,38 \dots 0,69 \text{ m/s}$). Dependența aproape liniară a WSD față de concentrația nanoaditivului se observă doar pentru combinațiile cu $F = 100 \text{ N}$.

Pentru regimurile testate ($F = 100 \text{ N} \dots 300 \text{ N}$ și $v = 0,38 \dots 0,69 \text{ m/s}$), rezultatele nu sunt în favoarea formulărilor de lubrifianți aditivati.

Adăugarea de nano-carbon crește WSD (Fig. 4.11). Comparând numai uleiurile aditivate, la viteză mică, când crește sarcina, crește și WSD. Sub sarcina de 200 N și 300 N , WSD este mai mică în funcție de viteză și sarcină, pentru concentrațiile de 0,5% și 1,0% nano-carbon.

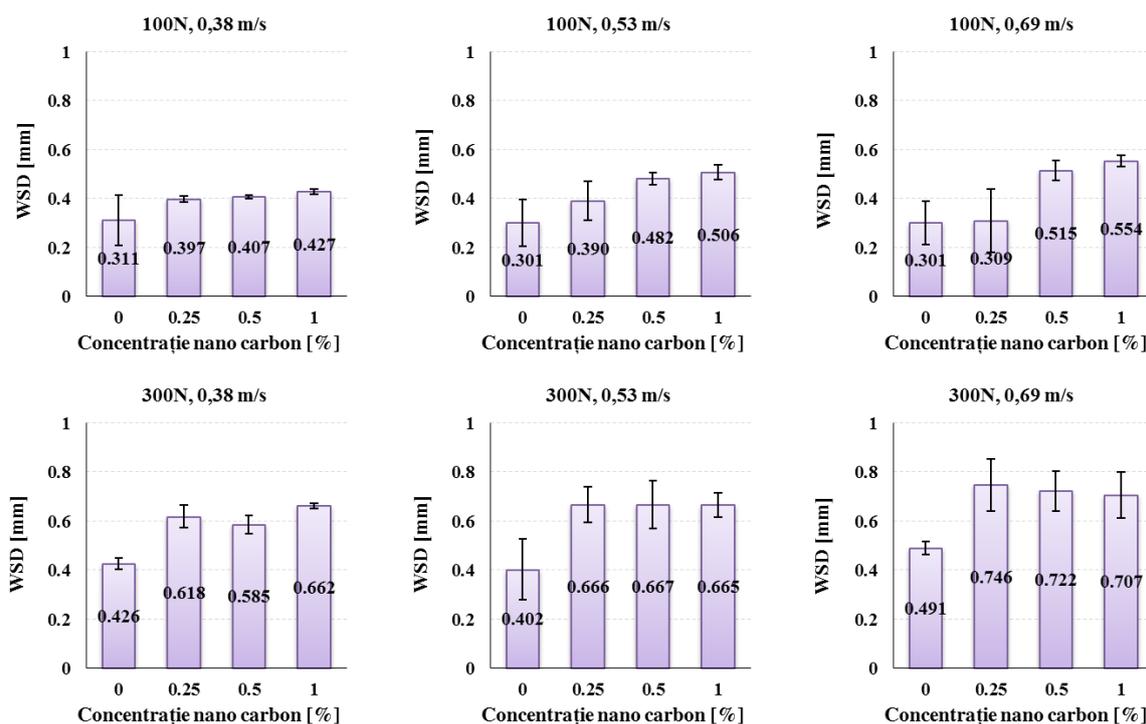


Fig. 4.11 WSD pentru lubrifianții aditiviți cu nano carbon

Acest aditiv anti-uzură, nu are o influență foarte clară asupra îmbunătățirii comportamentului tribologic al uleiului de soia. Chiar dacă mecanismul de reducere a frecării există în prezența aditivului, interpunerea unei particule nano de carbon între suprafețele de frecare și având o natură de tip al treilea corp, migrarea acestor particule (deoarece acestea nu sunt lipite de suprafețe) și distribuția inegală în contact face tribosistemul să se comporte mai instabil decât uleiul de soia neaditivat. Într-o abordare statistică, la un moment dat, ar putea exista în contact particule suficiente pentru a reduce frecarea și uzura, dar în timpul funcționării ar putea exista momente când acest număr este suficiente de scăzut pentru a avea un regim mixt, iar oscilațiile dintre aceste două situații ar putea explica variațiile coeficientul de frecare și valorile mai mari pentru WSD.

Deoarece distribuția de nano particule nu este uniformă în contact în timpul funcționării, acest tip de aditiv anti-uzura nu poate ajuta la îmbunătățirea comportamentului tribologic, deoarece nu reduce coeficientul de frecare și nu folosește diametrul uzurii în comparație cu uleiul de soia neaditivat. Autorul crede că aditivul trebuie legat fizic sau chimic pentru rezultate mai bune.

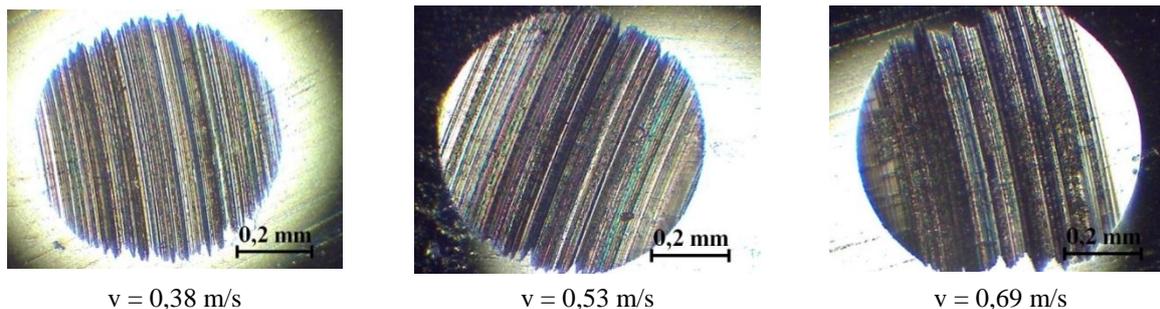


Fig 4.12 Urme de uzură la microscop pe bilele testate cu ulei de soia + 0,25% nano carbon, F = 300 N

Din Figura 4.12 se observă că urma de uzură nu a crescut mult cu viteza, iar calitatea suprafeței s-a înrăutățit considerabil, ceea ce justifică studiul din Capitolul 6.

Rata de uzură ajută mai mult la stabilirea influenței concentrației acestui nano aditiv asupra comportării tribologice. În aceste grafice nu este trecut uleiul neaditivat. Compararea cu uleiul neaditivat este evidențiată pe hărțile de la concluzii. Se observă următoarele:

- o scădere a $w(WSD)$ cu sarcina pentru toate concentrațiile și vitezele, pentru lubrifianții aditivați,
- la $v = 0,38$ m/s influența concentrației este nesemnificativă,
- aditivarea ar fi justificată în domeniul forței mari, pentru toate vitezele.

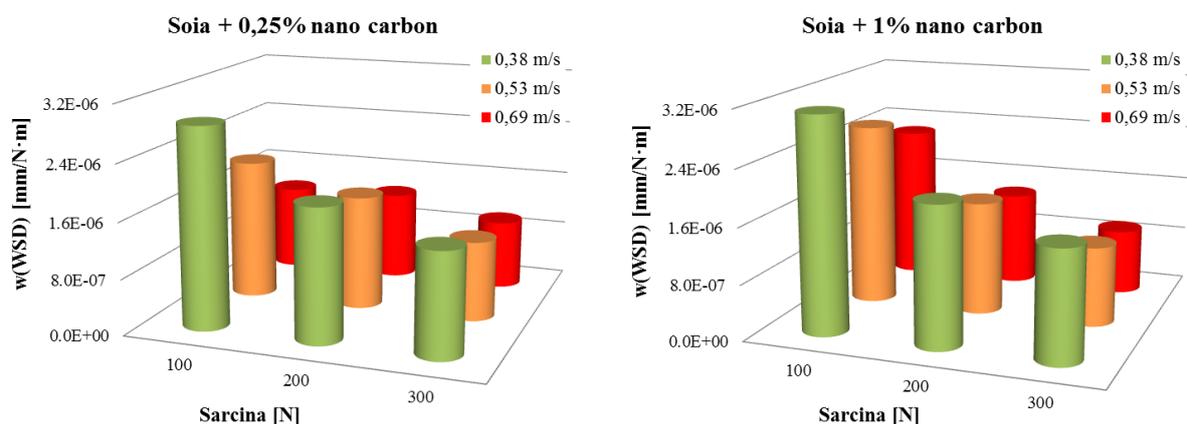


Fig. 4.13 Rata de uzură a WSD pentru lubrifianți aditivați cu nano carbon amorf

4.5. Lubrifianți aditivați cu nanografit

Figura 4.14 prezintă evoluția în timp a COF pentru toate testele efectuate cu ulei de soia aditivat cu nano grafit. Se observă o îngustare a intervalului de evoluție pentru $v = 0,69$ m/s pentru toate sarcinile și o împrăștiere a valorilor COF mai mare pentru viteze și sarcini mici.

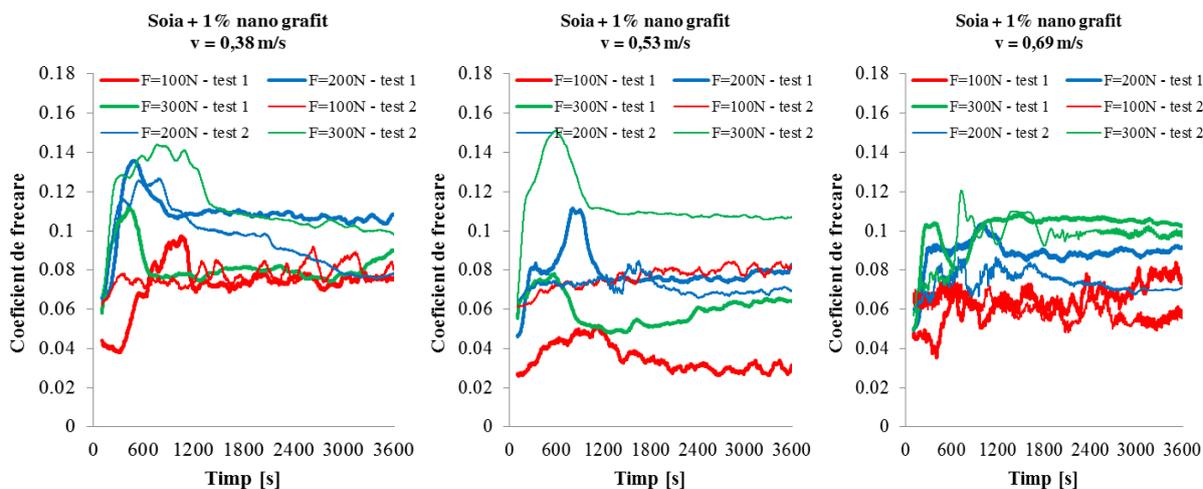


Fig. 4.14. Evoluția COF în timp în funcție de sarcină și viteză, pentru două teste cu aceiași parametri (F, v)

Analizând Fig. 4.15 se poate observa că la $F = 100$ N, nanoaditivul nu modifică spectaculos media COF. La $F = 200$ N, COF a crescut la $v = 0,38$ m/s și nu are o influență semnificativă pentru celelalte viteze testate. La sarcină mare ($F = 300$ N), COF a crescut pentru toate testele comparativ cu COF a uleiului de soia neaditivat.

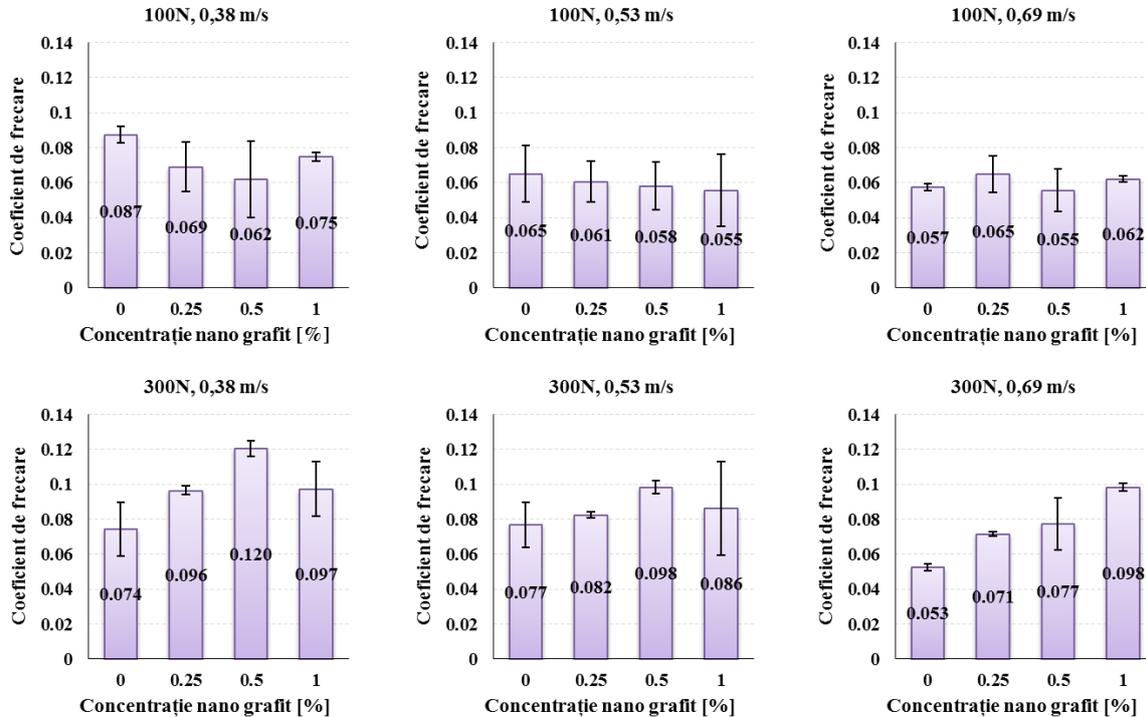


Fig. 4.15 Valori medii și intervalul valorilor medii pentru două teste efectuate cu aceiași parametri (F , v , C)

Explicația ar fi că grafitul nu acoperă toată suprafața contactului, ci doar se găsește în contact sub formă de folii rulate sau nu, frecarea fiind diferențiată pe aria contactului. Zone cu frecare directă și zone cu frecare cu al treilea corp. Se pare că prezența grafitului împiedică generarea peliculei EHD.

Parametrii de uzură

Pentru toate regimurile testate, valorile medii ale urmelor de uzură sunt obținute într-un interval îngust și nici intervalele de împrăștiere nu sunt mari. Nu s-au obținut valori medii ale COF semnificativ mai mici decât cele ale uleiului de soia neaditivat decât pentru testele: ($F = 100$ N, $v = 0,38$ m/s), ($F = 100$ N, $v = 0,53$ m/s) și ($F = 300$ N, $v = 0,38$ m/s) și pentru concentrația de 0,25%. Dar diferențele sunt prea mici pentru a evidenția o tendință și o influență a aditivului sau a regimului de testare.

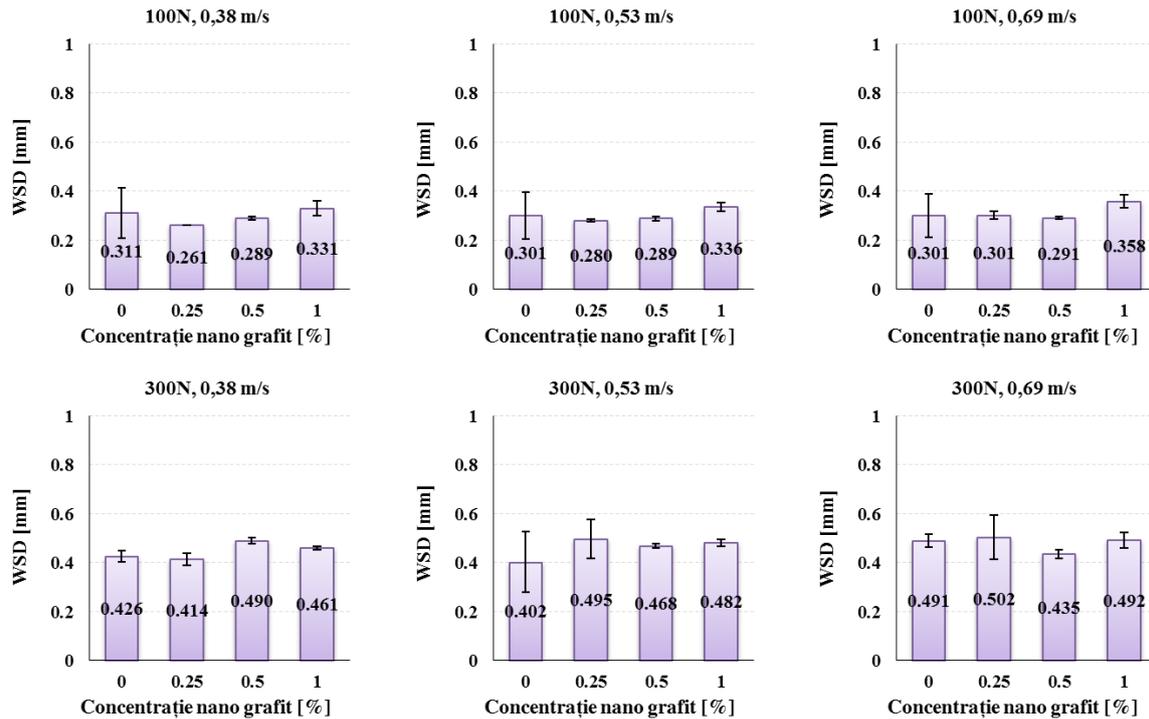


Fig. 4.16. Diametrul urmei de uzură pentru lubrifianții cu nano grafit

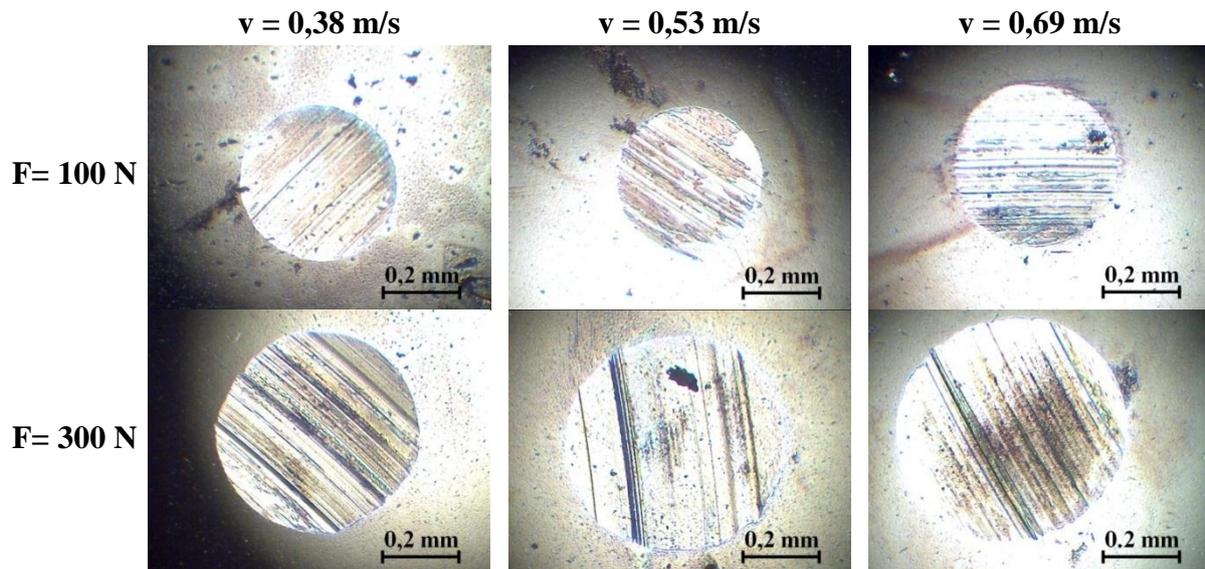


Fig. 4.17 Urme de uzură la microscop pe bilele testate cu ulei de soia + 1% nano grafit

Rata de uzură mare la sarcină și viteză mică presupune o uzură abrazivă mai intensă, care are loc dacă pelicula de lubrifianț nu se formează și dacă aditivul nu protejează contactul (poate fi sub formă de aglomerări locale, care fac să oscileze COF, dar atunci când migrează în contact permite căderea unui corp peste celălalt, în contact direct și cu solicitare mai mare decât dacă nu ar fi întâlnit aglomerarea de grafit.

Se observă următoarele:

- comparând graficele din Fig. 4.18, se observă similitudini de aspect, indiferent de concentrația nanoaditivului,

- rata de uzură scade cu creșterea sarcinii,
- la sarcina $F = 300$ N, rata de uzură este mai puțin influențată de viteză

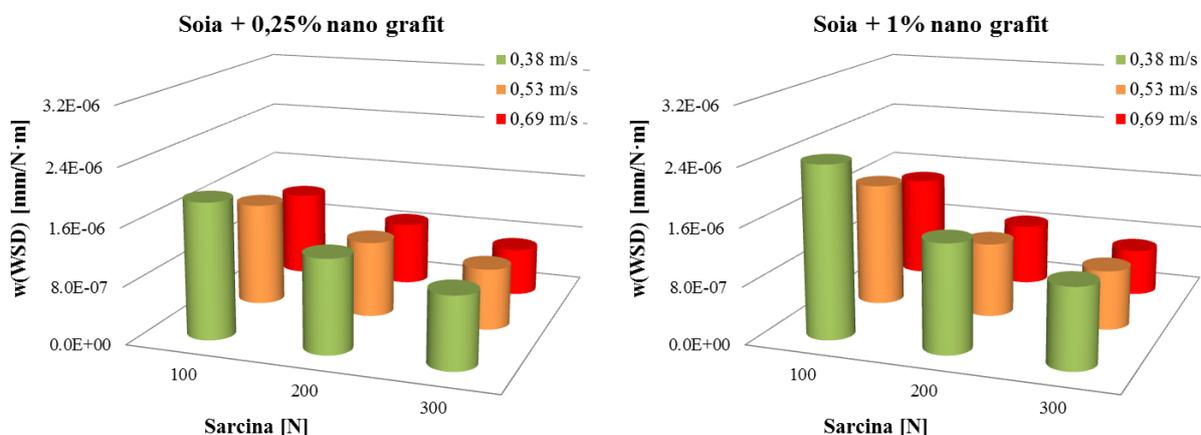


Fig. 4.18 Rata de uzură a WSD pentru lubrifianții aditivați cu nano grafit

4.6. Lubrifianți aditivați cu nano grafen

Evoluția COF în timp este dată în Fig. 4.19. Se observă o evoluție mai bună pentru concentrația mai mare. Variațiile COF au scurte paliere de reducere sau creștere, care pot fi explicate prin dinamica componentelor COF (frecare uscată, frecare cu al treilea corp în zone cu mai multe nanoparticule de grafen, frecare fluidă parțială).

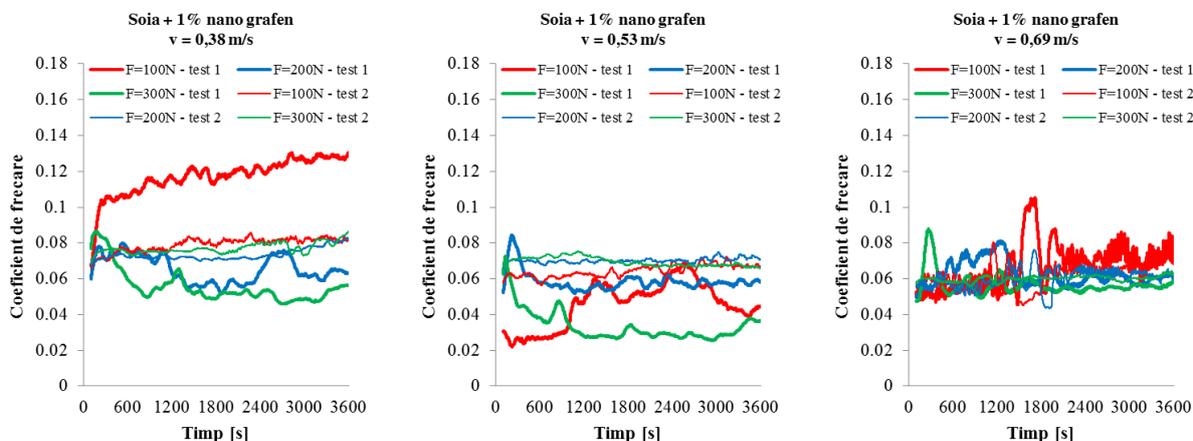


Fig. 4.19. Evoluția COF în timp în funcție de sarcină și viteză, pentru două teste cu aceiași parametri (F, v)

Adaosul de grafen nu îmbunătățește COF, dar îl păstrează foarte aproape, ca valoare, de COF al uleiului neaditivat.

La viteza $v = 0,38$ m/s s-au obținut cele mai mari valori pentru COF, indiferent de concentrația aditivului, ceea ce ar sugera că îmbunătățirea frecării (în sensul reducerii ei) este pe seama creșterii vitezei, așa cum anticipa teoretic Dowson [Dowson, 1977] și nu pe seama aditivării, dar că grafenul nu împiedică formarea peliculei.

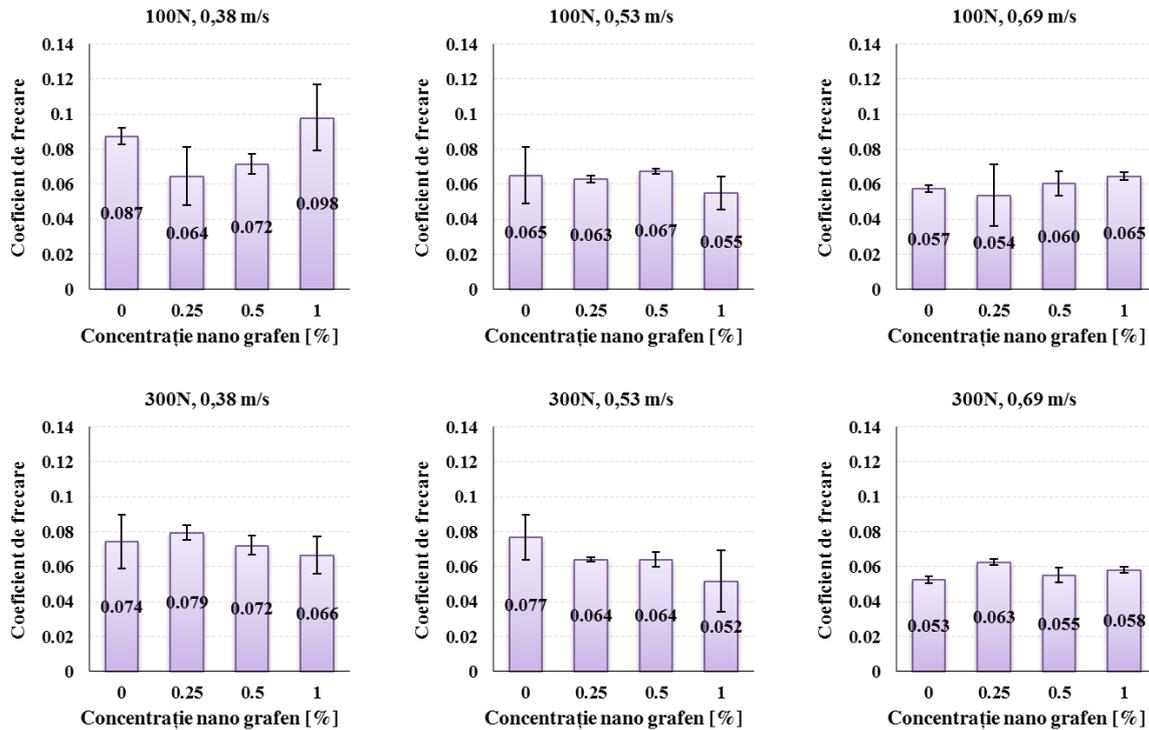


Fig. 4.20 Valori medii și intervalul valorilor medii pentru două teste efectuate cu aceiași parametri (F, v, C)

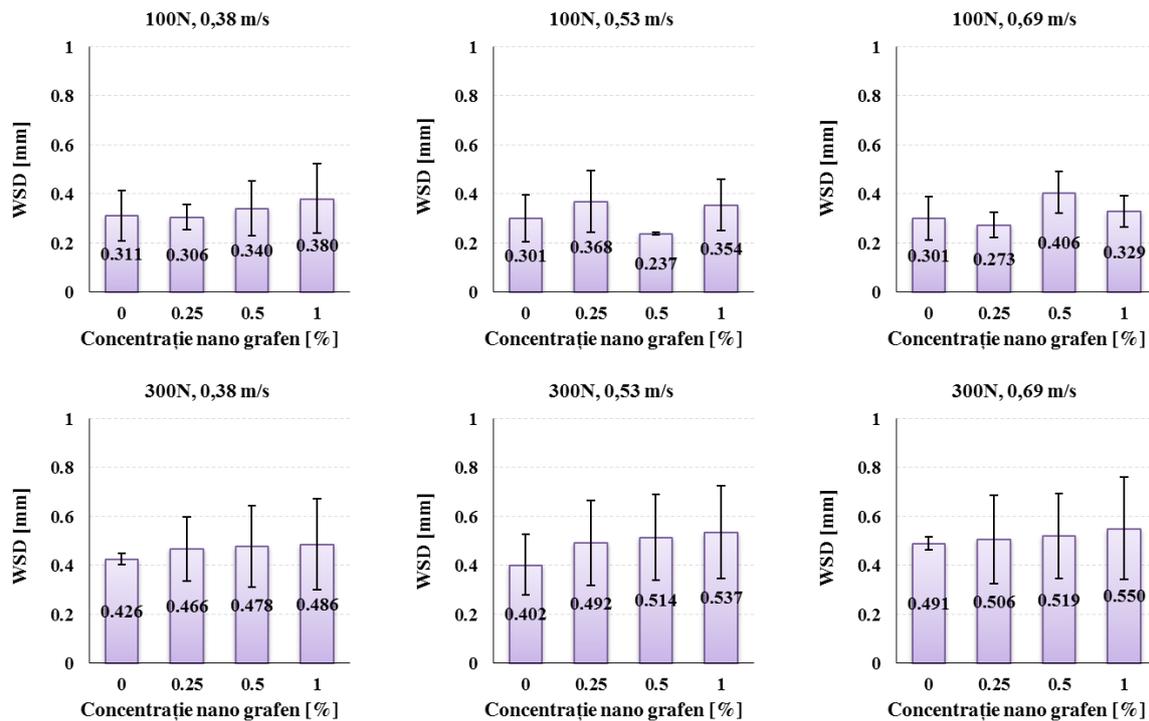


Fig. 4.21 Diametrul urmei de uzură pentru lubrifianții cu nano grafen

Parametrii de uzură

Analiza WSD nu este concludentă pentru a stabili influența aditivării și a regimurilor de testare. Din Fig. 4.22 se observă că, pentru $F = 100\text{ N}$, mărimea WSD crește cu viteza, dar

pentru $F = 300$ N, WSD nu crește semnificativ, însă textura suprafeței se modifică vizibil (Fig. 4.22).

Analizând graficele din Fig. 4.21 pentru WSD și fotografiile WSD din Fig. 4.22 rezultă importanța corelării în interpretarea mai multor parametri tribologici.

Se observă următoarele din graficele din Fig. 4.23:

- valori mari pentru cel mai ușor regim de testare ($F = 100$ N și $v = 0,38$ m/s). S-ar putea argumenta prin faptul că oscilațiile contactului nu mențin aditivul în contact
- cea mai mică valoare pentru regimul cel mai sever ($F = 300$ N, $v = 0,69$ m/s), explicat prin formarea peliculei EHD și prin menținerea nanoaditivului în contact
- încă o dată subliniat faptul că aceste grafice nu sunt similare (în sens de proporționalitate) cu graficele urmei de uzură (Fig. 4.21), accentuând influența distanței de alunecare.

Se pare că uzura se face în etape și este mai mică pentru distanțe de alunecare mai mari și regimuri cu forțe și viteze mai mari (fără a putea extrapola rezultatele în afara intervalelor testate).

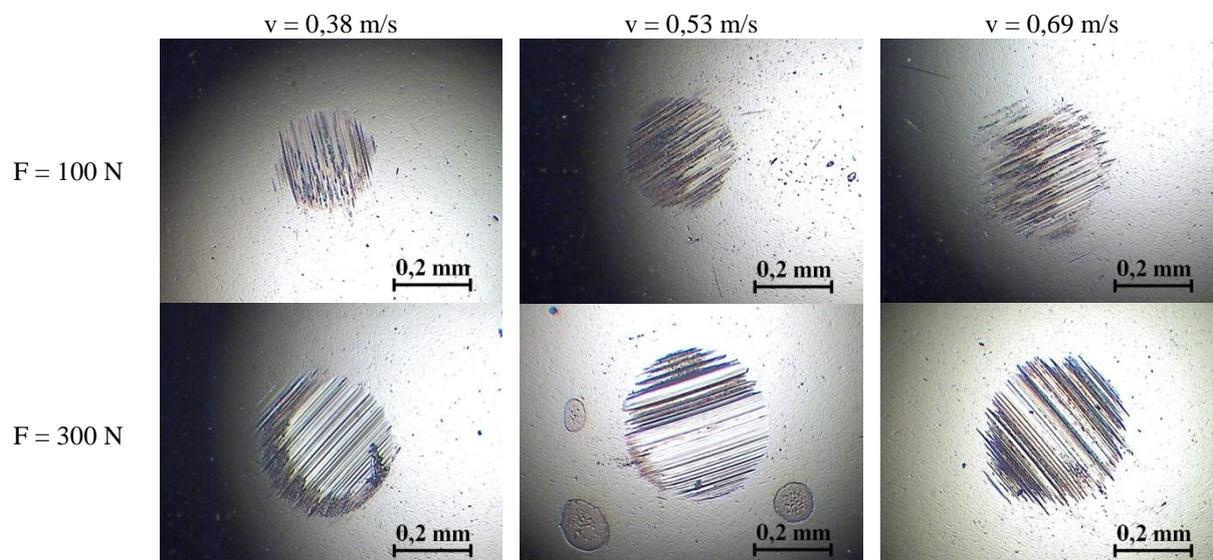


Fig. 4.22. Urme de uzură la microscop pe bilele testate cu ulei de soia + 0,5% nano grafen

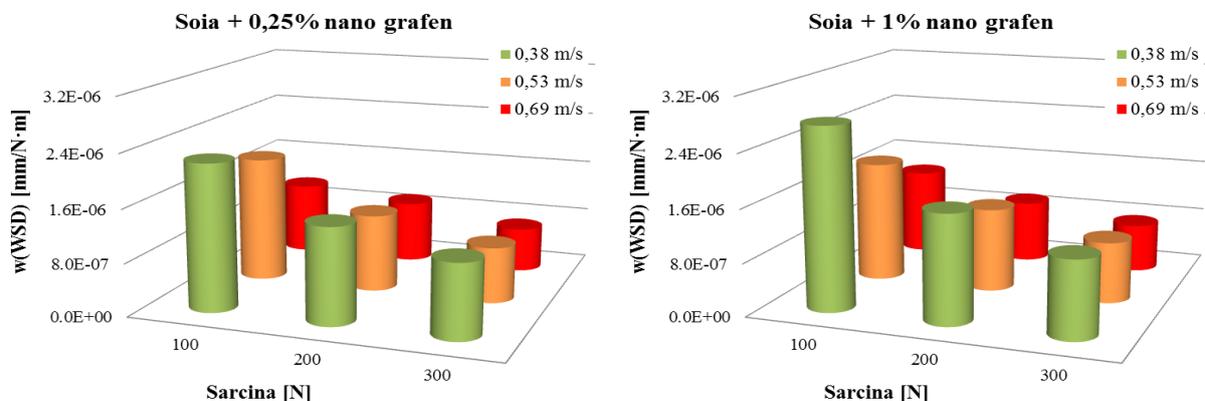


Fig. 4.23 Rata de uzură a WSD pentru lubrifianți aditivați cu nano grafen

4.7 Analiza comparativă a rezultatelor experimentale

Coeficientul de frecare pentru lubrifianți aditivați cu nano carbon

Pentru vitezele $v = 0,38$ m/s și $v = 0,53$ m/s, COF nu are o tendință evidentă, în schimb, pentru $v = 0,69$ m/s, COF are o tendință clară de scădere în domeniul aditivării, spre valoarea maximă a concentrației de nanocarbon și la sarcini mari (200...300 N).

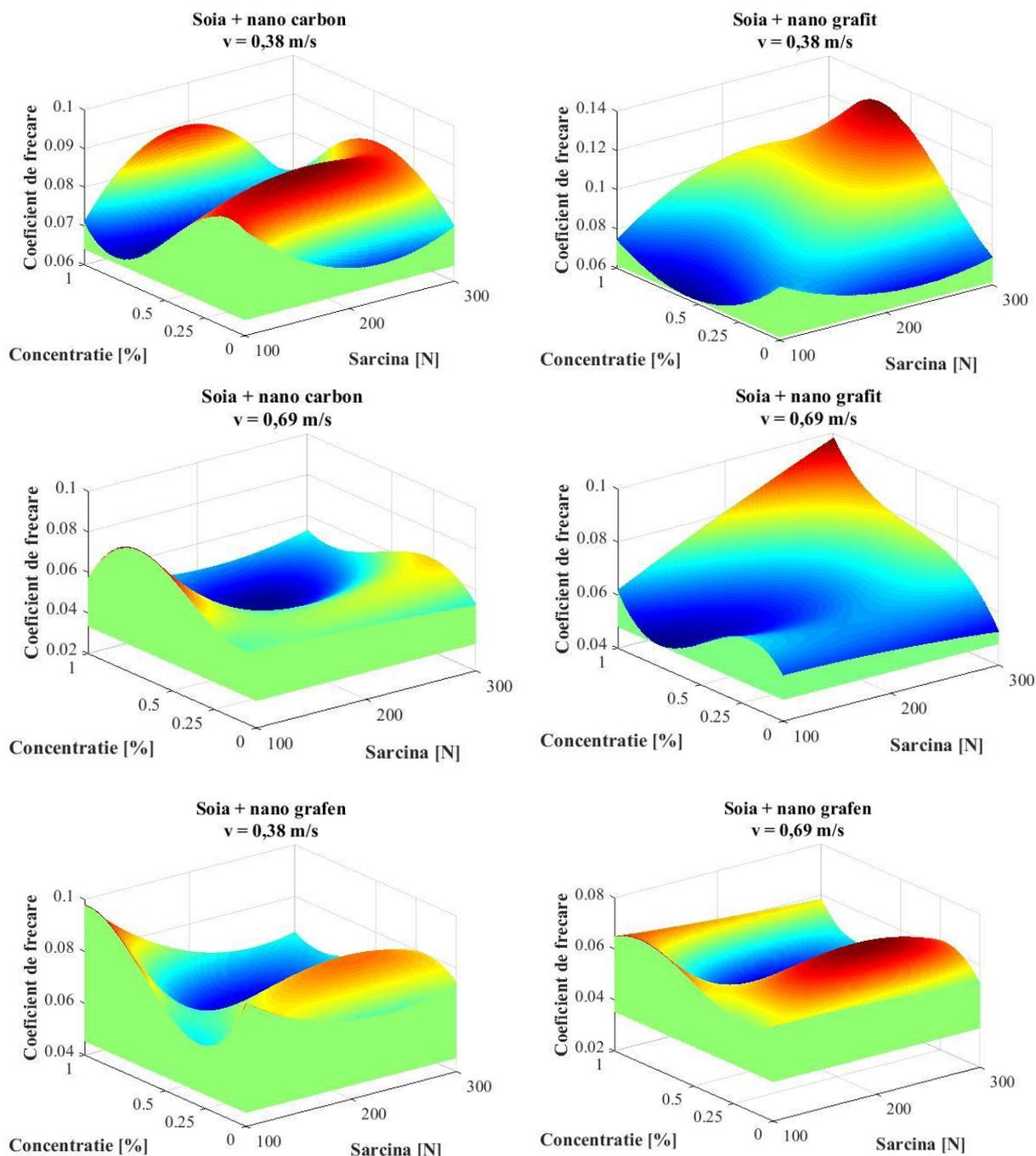


Fig 4.24 Hărți ale COF pentru lubrifianții testați la condițiile extreme de viteză

Coeficientul de frecare pentru aditivarea cu nano grafit

Pentru regimul cel mai sever s-a obținut valoarea medie cea mai mare. Ar însemna că grafitul împiedică formarea unei pelicule sau că este sub formă de aglomerări mari și frecarea

se face și peste acestea. Valorile cele mai mici ale COF s-au obținut pentru uleiul neadivatat și pentru lubrifianțul aditivat cu concentrații mai mari, dar până în $F = 200$ N.

Coeficientul de frecare pentru aditivarea cu nano grafen. Pentru $v = 0,68$ m/s, COF oscilează într-un interval foarte mic. La sarcina $F = 100$ N, indiferent de viteză, COF crește în timp. Rezultă că nanoparticulele nu sunt păstrate în contact din cauza presiunii prea mici asupra lor.

Parametrii de uzură

Influența calității aditivului se manifestă nu prin valoarea minimă, ci prin aria domeniului hărții pentru care se obțin valori minime ale $w(WSD)$.

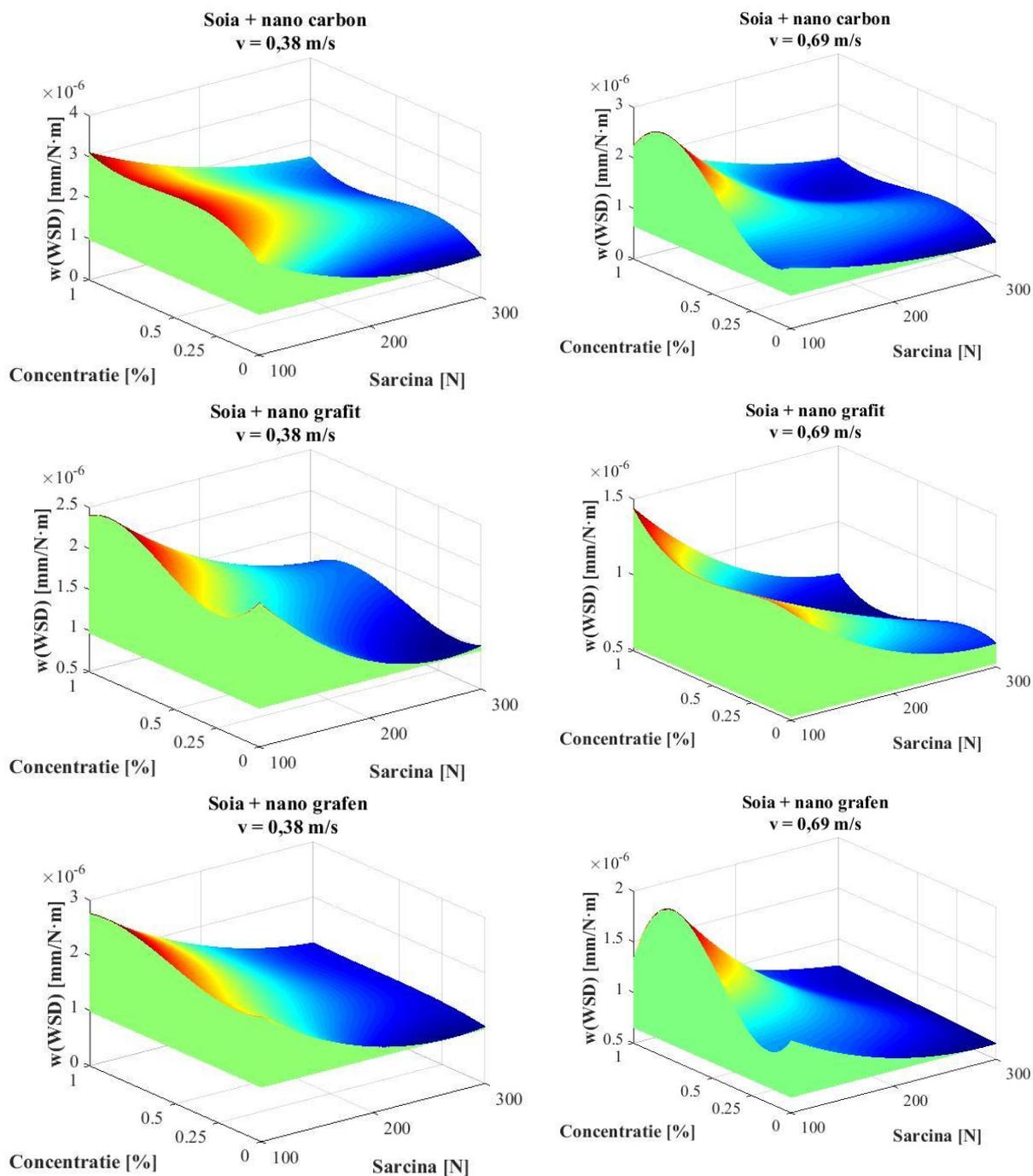


Fig. 4.26 Hărți ale $w(WSD)$ pentru lubrifianții testați la condițiile extreme de viteză

Cea mai mare “depresiune” (valori minime ale ratei de uzură) de pe hărți, la această concentrație, s-a obținut pentru grafen și grafit.

Pentru nano carbon, zona ratei de uzură pe valori mici este mai restrânsă. La $v = 0,38$ m/s și sarcina cea mai mică testată, valoarea cea mai mică se obține pentru grafit.

4.8. Concluzii

Dacă se compară rezultatele obținute de Abdullah [Abdullah, 2016] care a testat conform ASTM, un ulei de motor diesel SAE15W-40 nanoaditivat cu 0,5 vol. % particule de 70 nm hBN, obținut tot prin ultrasonare, se observă că intervalul de testare este cuprins între 200...500 N (fără intervalul predisus la gripare) și că, deși WSD a fost mai mică pentru uleiul aditivat, în intervalul 200...400 N această scădere nu este clar evidențiată. Aditivii testați măresc domeniul $w(WSD)$ cu valori mici și uniformizează $w(WSD)$ la regimuri diferite (diminuează influența regimului de testare asupra acestui parametru de uzură), mai ales grafenul.

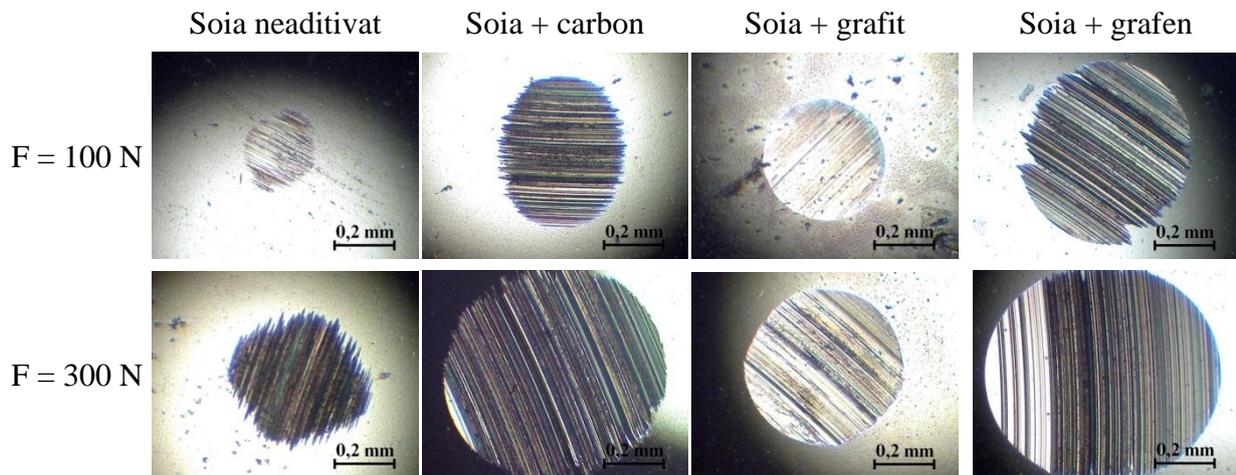


Fig. 4.27. Urme de uzură la microscop pe bilele testate cu Soia + 1% aditiv, $v = 0,38$ m/s

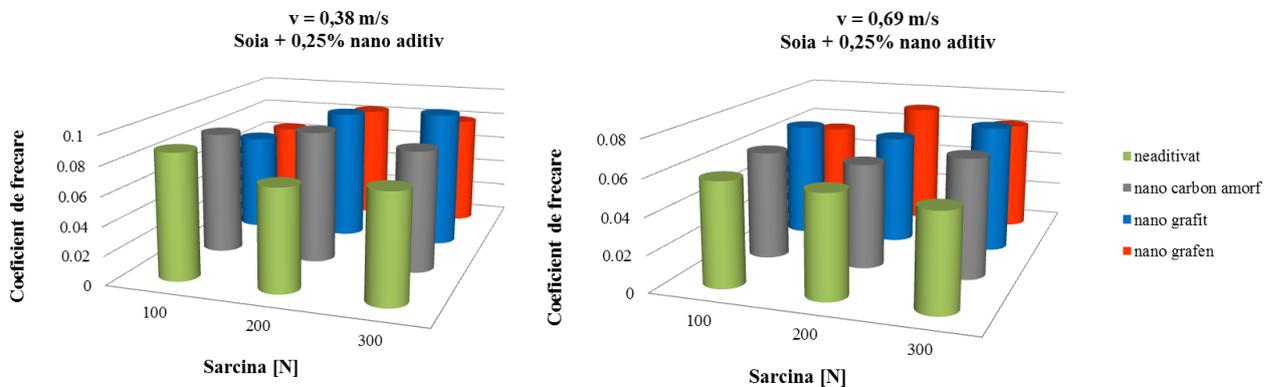


Fig. 4.28 Influența aditivării în concentrație de 0,25%

La $v = 0,38$ m/s, valoarea COF ca medie a valorilor obținute pentru două teste se poate considera în două zone: în jurul valorii de 0,1 (regim mixt și/sau limită) și sub 0,1

(regim cu peliculă EHD). Valoarea cea mai mică s-a înregistrat pentru lubrifianțul cu grafen la regimul cel mai ușor dar pentru $F = 200...300$ N valorile cele mai mici s-au obținut pentru uleiul neaditivat.

Pentru $v = 0,69$ m/s, valorile COF rămân sub 0,08.

La $v = 0,38$ m/s, valoarea COF, ca medie a valorilor obținute pentru două teste, se poate considera în două zone: în jurul valorii de 0,1 (regim mixt și/sau limită) și sub 0,1 (regim cu peliculă EHD). Valoarea cea mai mică s-a înregistrat pentru grafen la regimul cel mai lejer dar pentru $F = 200...300$ N valorile cele mai mici s-au obținut pentru uleiul neaditivat.

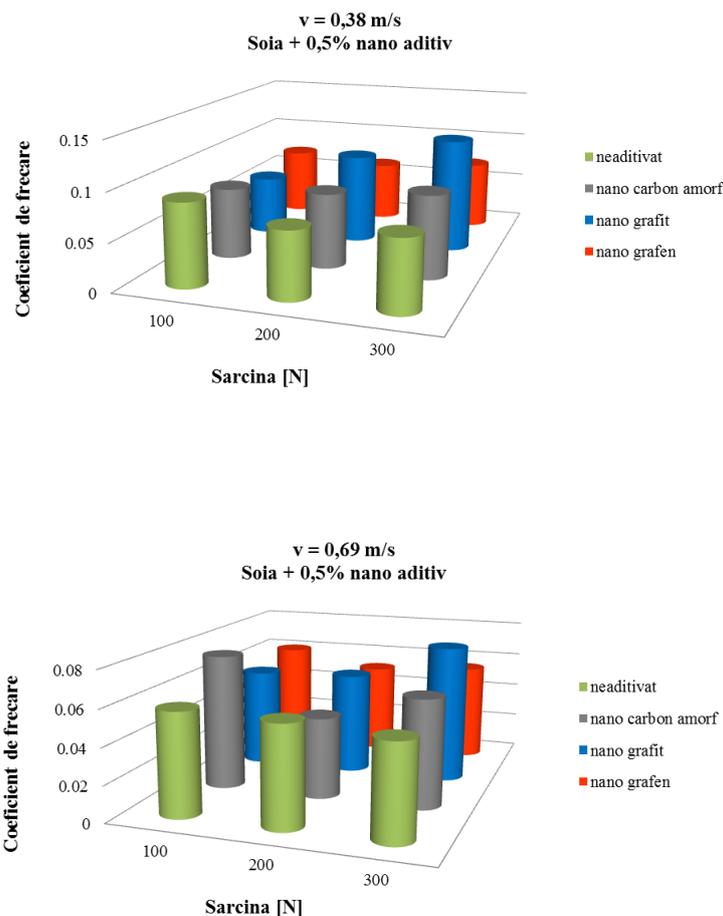


Fig. 4.29. Influența aditivării în concentrație de 0,5%

Pentru $v = 0,53$ m/s, s-au obținut cele mai mici valori pentru COF, pentru $F = 100...200$ N, iar lubrifianții aditivați au frecare mai redusă comparativ cu uleiul neaditivat. Nano grafitul are însă cea mai mare valoare la $F = 300$ N. Cu excepția grafitului la $F = 300$ N, pentru ceilalți lubrifianți aditivați, valorile sunt sub cele obținute cu uleiul de soia neaditivat. Deci, la viteze mai mari, aditivii pe bază de carbon încep să reducă frecarea. La $v = 0,38$ m/s și concentrații ale aditivilor de 1% nu se observă o tendință clară de scădere a COF. La $v = 0,53$ m/s, pentru uleiul neaditivat, COF crește cu sarcina, dar rămâne caracteristic regimului

cu peliculă completă. La $v = 0,69$ m/s, nano carbonul amorf a avut cea mai evidentă tendință de scădere cu sarcina. Aceeași tendință, dar foarte slabă, s-a obținut pentru lubrifianțul cu grafen.

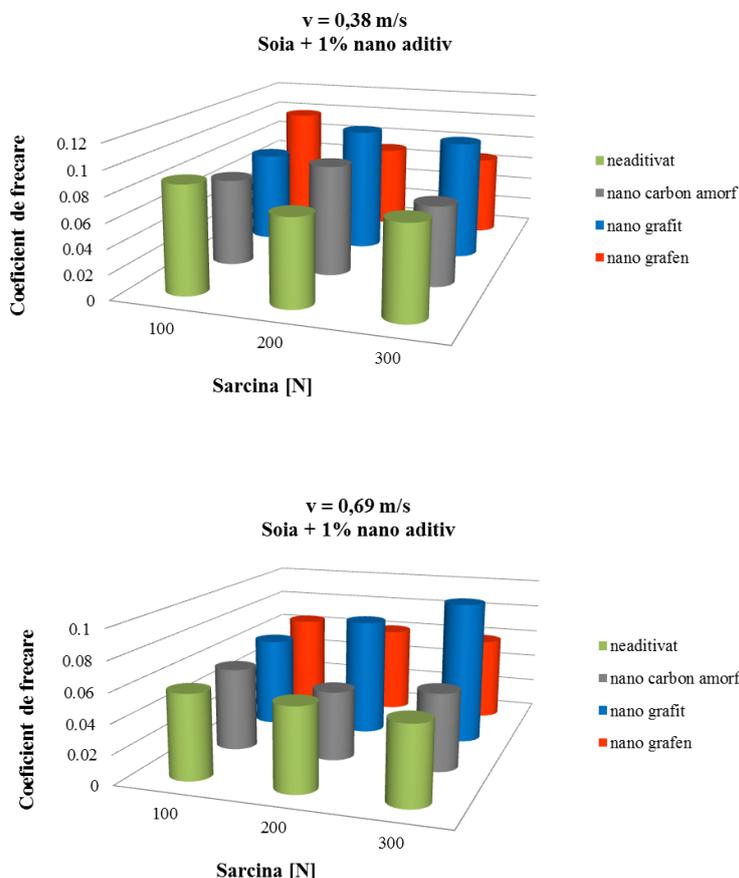


Fig. 4.30. Influența aditivării în concentrație de 1%

Pentru lubrifianțul cu nanografit tendința este de creștere a COF, chiar spre un regim mixt. Ceea ce ar putea fi explicat prin formarea de aglomerări micro, care provoacă oscilații mari ale COF sau/și zonal, frecare cu al treilea corp (aglomerările de aditiv). Uleiul neaditivat pare să nu fie influențat de creșterea sarcinii. Având în vedere analiza pe COF, dar și valorile apropiate, în domeniul lubrifierii cu peliculă totală sau spre un regim mixt ($COF = 0,1$) autorul consideră că analiza pentru rata de uzură este relevantă pentru selectarea unuia dintre aditivii testați cu cea mai bună comportare la uzură.

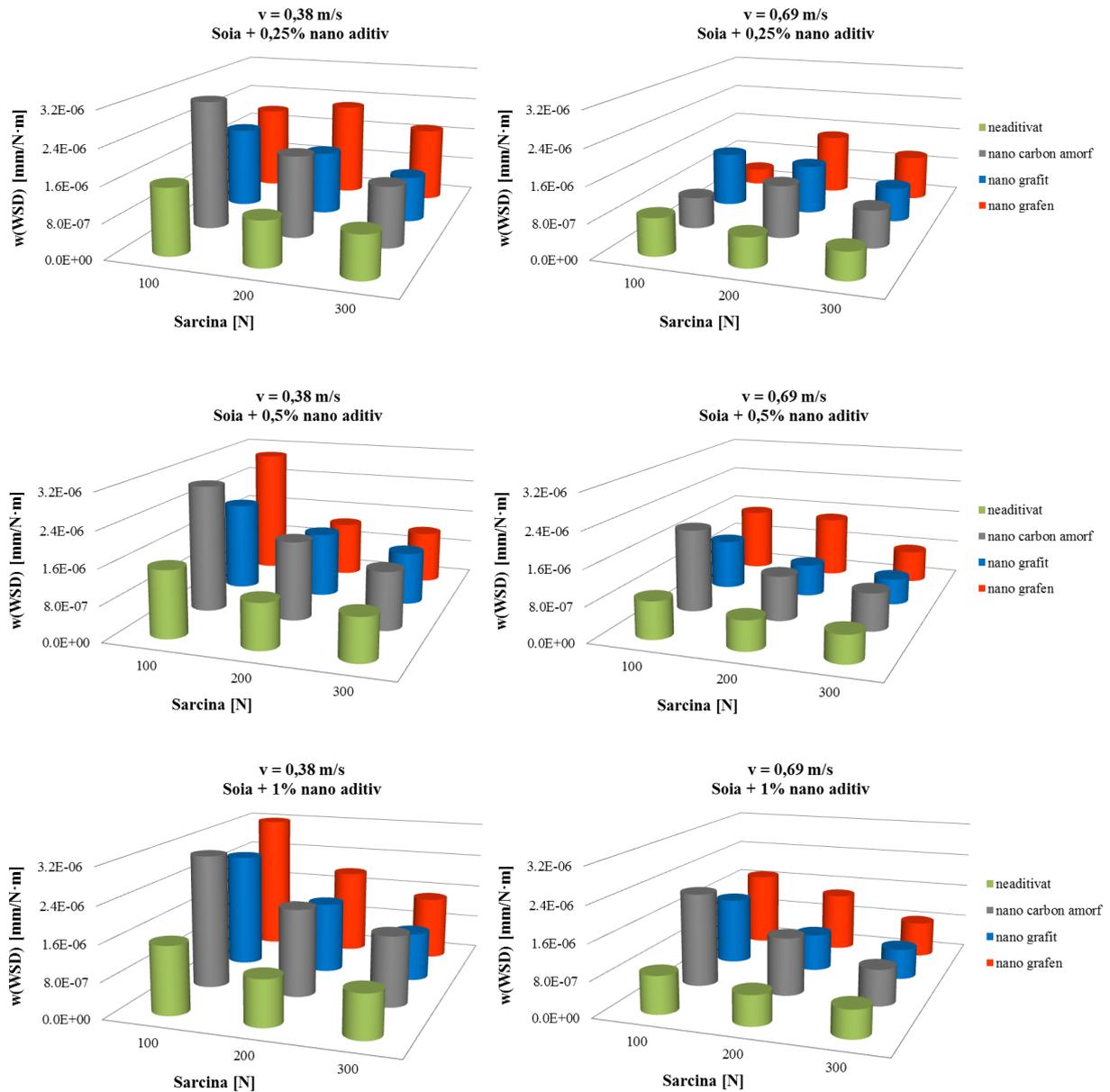


Fig. 4.31 Influența $w(\text{WSD})$ la aditivarea cu nanomateriale carbonice la $v = 0,38 \text{ m/s}$ și $v = 0,69 \text{ m/s}$

La $F = 300 \text{ N}$ și $v = 0,69 \text{ m/s}$ (regimul cel mai sever testat), rata de uzură este comparabilă pentru lubrifianții cu 1% nano aditiv.

Scăderea $w(\text{WSD})$ a avut gradient mai mare pentru lubrifianții aditivați cu 1% , ceea ce ar recomanda continuarea testelor pentru regimuri mai severe, la care este probabil ca aditivii să protejeze mai bine suprafața contactului.

Capitolul 5

Comportamentul reologic al lubrifianților pe bază de ulei de soia, nano aditivați

5.1. Scopul capitolului

Reologia uleiurilor vegetale și factorii care influențează vâscozitatea acestora sunt studiate de specialiști, datele teoretice și experimentale fiind utile în rezolvarea unor teme de proiectare care prevăd utilizarea acestor uleiuri, fie ca lubrifianți, combustibili sau fluide lucru, pentru a respecta reglementări de mediu și sănătate, dar și ca o alternativă la produsele petroliere pe cale de epuizare [Biresaw, 2013], [Brodnjak-Voncina, 2005], [Demirbas, 2009], [Fernandez, 2013].

Scopul acestui studiu îl constituie studiul proprietăților reologice al uleiului vegetale de soia neaditivat și aditivat cu nano aditivi carbonici (carbon amorf, grafit și grafen), în diverse concentrații. Pentru acești lubrifianți formulați de autorau fost determinate următoarele proprietăți reologice:

- modelul reologic al lubrifiantului, adică legitatea de variație a tensiunilor de frecare în funcție de viteza de forfecare;
- variația parametrilor reologici în funcție de temperatură, pentru o anumită valoare a gradientului de viteză.

5.2. Standul de încercări experimentale

Standul de încercări experimentale este un vâscozimetru Brookfield CAP 2000+, (Fig. 5.1). Este un vâscozimetru rotațional care măsoară comportarea la curgere și vâscozitatea materialelor lichide și semisolide, având ca geometrie de lucru cupla con-plan (Fig. 5.2). Sistemul este controlat de un software specializat, numit CAPCALC 32, care are posibilitatea de comandă a standului, de achiziție și prelucrare a datelor.

Sistemul de calcul are posibilitatea de a determina parametrii modelului reologic ai lubrifiantului analizat în ipoteza valabilității a cinci modele reologice: modelul Bingham, modelul Casson, modelul Herschel-Bulkley, modelul legea puterii sau modelul Ostwald de-Waele:

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \quad (5.1)$$

în care m și k sunt constante de material, k se numește indice de consistență [$m^{-1} \cdot s^{n-2}$] și n - indice de curgere (adimensional) și modelul newtonian:

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (5.2)$$



Fig. 5.1. Vâscozimetru Brookfield (din cadrul Departamentului de Organe de Mașini și Tribologie, Universitatea „Politehnica” București)



Fig. 5.2 Geometriile de lucru

În fluidele vâscoase, deformația duce la creșterea forțelor de frecare internă, care disipă o parte din energia cinetică a fluidului sub formă de căldură. La viteze mici de forfecare, în fluide cu vâscozitate mică, fenomenul este minor, creșterea temperaturii fluidului datorită disipării energiei fiind neglijabilă. Fluidele cu vâscozitate mare pot genera cantități semnificative de căldură, fapt care duce la modificarea proprietăților fluidului, inclusiv a vâscozității.

Cauza principală a abaterii fluidelor de la comportarea newtoniană este modificarea structurii fluidului sub acțiunea forțelor de forfecare.

Vâscozimetru are posibilitatea de a realiza determinări termice, și anume variația parametrilor reologici cu temperatura, pe intervalul de valori $5^{\circ}\text{C} - 75^{\circ}\text{C}$.

5.3. Metodologie experimentală

Pentru determinarea modelului reologic pentru lubrifianții analizați a fost utilizat un test de tipul „gradient de viteză impus”, la o temperatură constantă, utilizându-se o geometrie de lucru (conul 8) cu dimensiunile prezentate în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Geometria și plaja de măsurare a vâscozității corespunzătoare conului 8

Numărul conului	Raza conului [mm]	Unghiul la varf al conului [grade]	Vâscozitatea măsurată [Pa·s]	Gradient de viteză [s^{-1}]
8	15,11	3	0,312 ... 3,12	200 ... 2000

Testele s-au efectuat de două ori pentru același fluid, caracterizat prin concentrația și natura aditivului. În Fig. 5.3 sunt prezentate două teste repetate pentru aceiași parametri, pentru un singur lubrifianț (ulei de soia cu 1% grafen), pentru a sublinia repetabilitatea metodologiei de încercare.

Ca variantă de model reologic propus a fost modelul legea puterii (5.1), parametrii acestuia fiind determinați prin metoda analizei de regresie.

Pentru determinarea variației vâscozității cu temperatura, au fost făcute încercări similare, de tipul „gradient de viteză impus”, doar pentru o plajă de temperaturi utile pentru lubrifianții analizați, utilizându-se ca geometrie de lucru conul 8, la viteza de forfecare de 2000 s⁻¹.

Rezultatele experimentale privind variația parametrilor reologici cu temperatura au fost prelucrate numeric cu CurveExpert, pornind de la modelul Reynolds care este un model de tip exponențial:

$$\eta = \eta_0 e^{m(t-t_0)} \quad (5.3)$$

în care η – vâscozitatea dinamică a lubrifianțului la temperatura t , η_0 – vâscozitatea la temperatura de referință de t_0 ; m – factor de temperatură; t – temperatura, în °C, t_0 – temperatura de referință (20,6...20,9).

5.4. Rezultate privind dependența vâscozității de viteza de forfecare

Proprietatea fluidelor de a opune rezistență la schimbarea ireversibilă a poziției elementelor de volum constituente, disipând energia mecanică sub formă de căldură, poartă denumirea de vâscozitate.

Pentru lubrifianții analizați au fost realizate următoarele analize comparative :

- reogramele comparative ale uleiului de soia și lubrifianților aditivați cu nano materiale carbonice, în diverse concentrații;
- parametrii reologici pentru aceiași lubrifianți, în stare pură și aditivați cu nano materiale, în diverse concentrații;
- variația vâscozității dinamice cu temperatura, pentru gradientul de viteză 2000 s⁻¹, pentru aceleași fluide, pur – aditivat;
- parametrii modelului de variație a vâscozității dinamice cu temperatura.

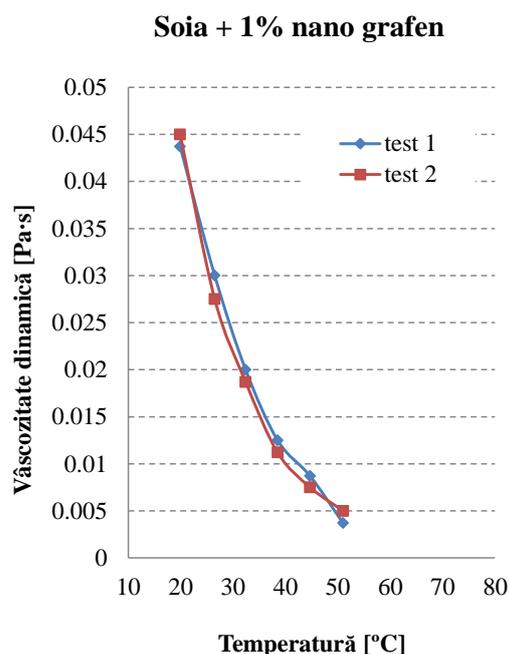


Fig. 5.3. Reprezentarea valorilor obținute pentru două teste realizate cu același fluid și în aceleași condiții de măsurare

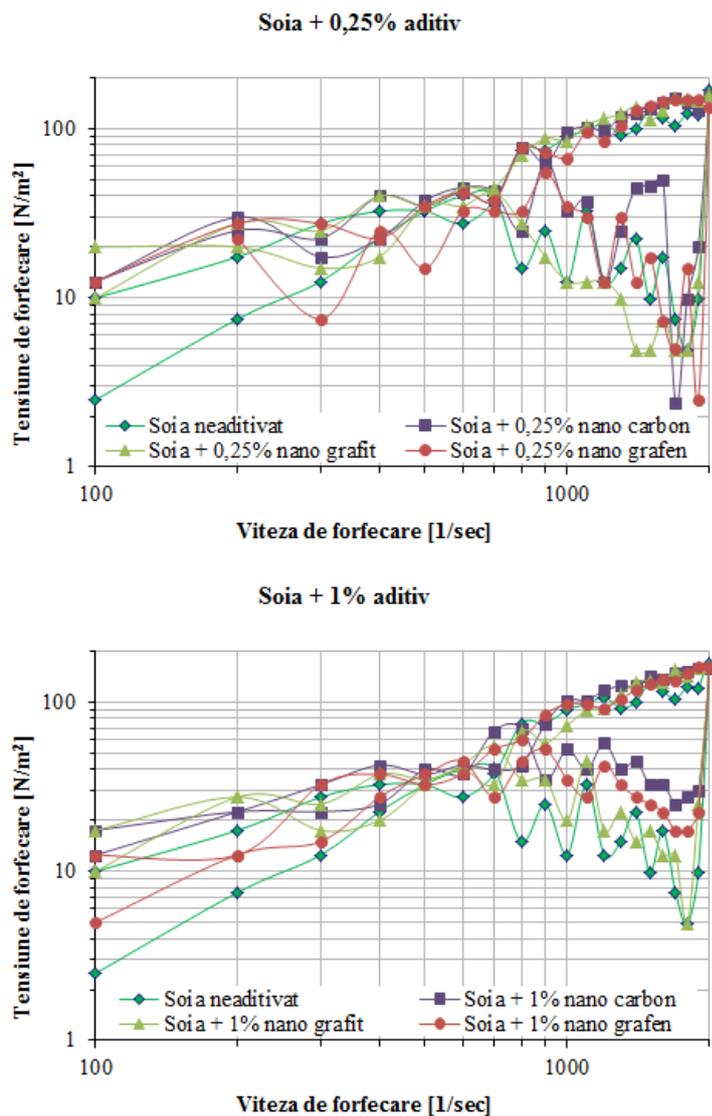


Fig. 5.4. Reogramele comparative pentru uleiul de soia neaditivat și aditivat cu diferite concentrații de nanoaditiv

Variația parametrilor reologici în funcție de concentrația și natura aditivului este prezentată în Fig. 5.5 pentru indicele de consistență și în Fig. 5.6 pentru indicele de curgere.

Din cauza histeresisului pronunțat, coeficientul de corelație este mic.

Analizând graficul din Fig. 5.5 se observă că, față de valoarea acestei constante de material pentru uleiul de soia, aceasta scade cu concentrația de nanocarbon și cu concentrația de grafen, crește cu concentrația de nanografit, cu excepția concentrației de 0,25%. Ușoara creștere în cazul lubrifianților cu nanografit poate fi pusă pe seama structurii spațiale a grafitului care stânjenește curgerea fluidului. Ceilalți doi aditivi, carbonul și grafenul scad acest parametru, acționând ca niște modificatori ai frecării și între moleculele fluidului.

Autorul a formulat următoarele concluzii:

1. Din punct de vedere reologic, uleiul de soia are o tixotropie accentuată, atât în neaditivat, cât și aditivat. Este interesant de remarcat că la gradientii de viteză mici, sub 600 s^{-1} , tixotropia dispare (Fig. 5.4).
2. Pentru uleiul de soia, aditivarea cu nano aditivi are o influență extrem de redusă asupra modificării comportamentului tixotropic, specific uleiului neaditivat.

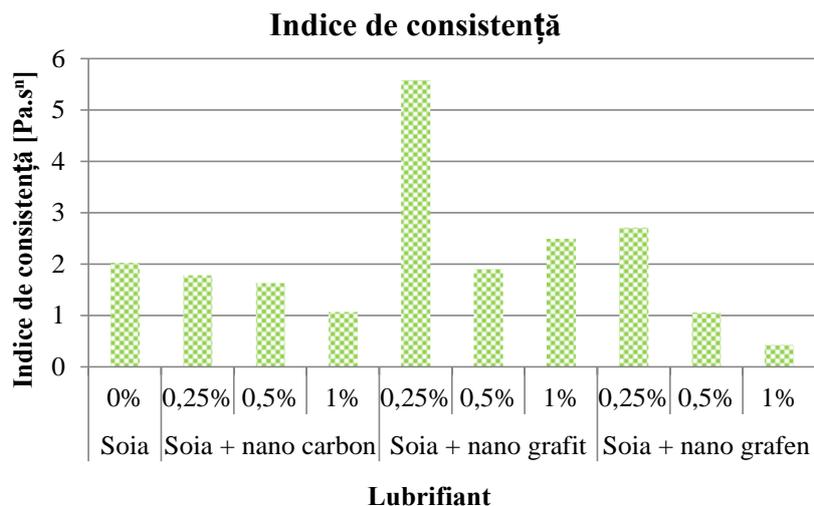


Fig. 5.5. Variația indicelui de consistență în funcție de gradul de aditivare al lubrifianțului

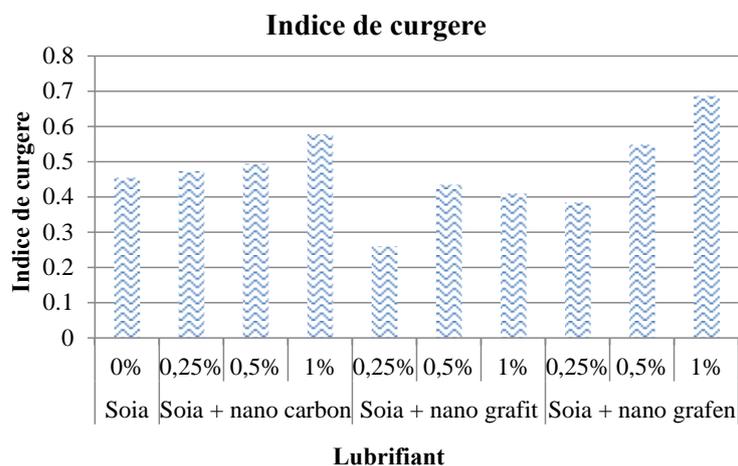


Fig. 5.6. Variația indicelui de curgere în funcție de gradul de aditivare al lubrifianțului

Autorul a împărțit domeniul de evoluție a vâscozității dinamice în funcție de viteza de forfecare în două zone:

- o zonă cu tixotropie pronunțată (între $600 \dots 700 \text{ s}^{-1}$ și 2000 s^{-1} , pentru uleiurile testare),
- o zonă în care fluidul nu are o dependență evidentă de variația vitezei de forfecare ($100 \text{ s}^{-1} \dots 600 \dots 700 \text{ s}^{-1}$). Delimitarea pare să depindă mai mult de concentrația aditivului și mai puțin de natura lui (Fig. 5.7). Tixotropia se manifestă la o viteză de forfecare mai mică (600 s^{-1}) pentru lubrifianții cu concentrații de 1% nanoaditiv.

În continuare s-au formulat câteva concluzii:

- Modelul reologic care caracterizează comportamentul lubrifianților studiați, este modelul legii puterii, însă cu un coeficient de corelație scăzut. Acest fapt se datorează fenomenului de tixotropie pronunțată pentru uleiul de soia, dar și pentru lubrifianții aditivați.

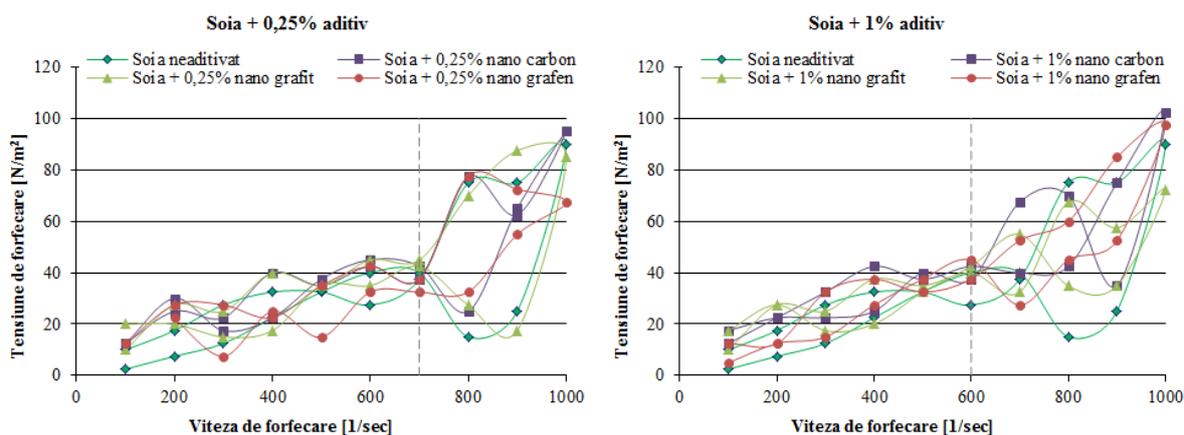


Fig. 5.7. Ramura curbei tensiune - viteză de forfecare până în punctul de start al histerezisului

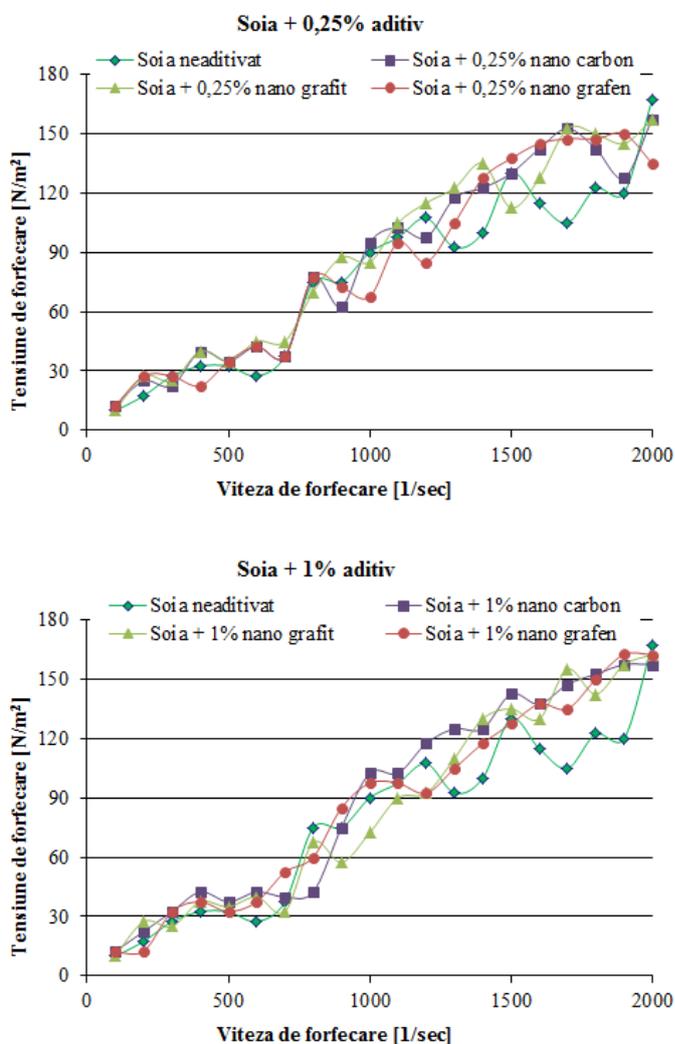


Fig. 5.8. Ramura curbei tensiune - viteză de deformare pentru viteză de deformare crescătoare

- În cazul uleiului de soia, creșterea concentrației de aditivi are ca efect scăderea indicelui de consistență și creșterea indicelui de curgere, odată cu scăderea gradului de tixotropie.

Caracteristicile ale curbei tensiune de forfecare - viteză de forfecare sunt:

- un histerezis mare,
- un interval $100 \dots 700 \text{ s}^{-1}$ pentru care nu se observă histerezis,
- aditivii utilizați în acest studiu au tendința să crească tensiunea de forfecare comparativ cu cea a uleiului de soia la viteza de forfecare de 100 s^{-1} , după care valorile obținute sunt într-un interval mai mic.

Creșterea vitezei de forfecare a dus la creșterea tensiunii de forfecare, dar curbele obținute la creșterea vitezei de forfecare se suprapun sau evoluează într-un interval îngust, fiind aproape insensibile la natura de aditiv și la concentrația acestuia.

5.5 Variația vâscozității cu temperatura

Pentru a evidenția că pentru intervalul de concentrații al aditivilor, așa cum a fost studiat de autor, nu influențează semnificativ dependența vâscozității dinamice cu temperatura, s-au trasat curbele pentru aceleași rezultate experimentale, dar fiecare grafic s-a realizat pentru un anumit aditiv (Fig. 5.9).

Aditivarea cu nano carbon menține această dependență aproape identică cu cea a uleiului de soia neaditivat.

Adaosul de grafit micșorează vâscozitatea dinamică a lubrifianților, dar cu excepția valorilor la 20 °C, care sunt cuprinse într-un interval puțin mai larg (0,04...0,047 Pa·s), restul valorilor sunt foarte apropiate. Gradientul dependenței vâscozității cu temperatura este mai mare decât cel al uleiului de soia.

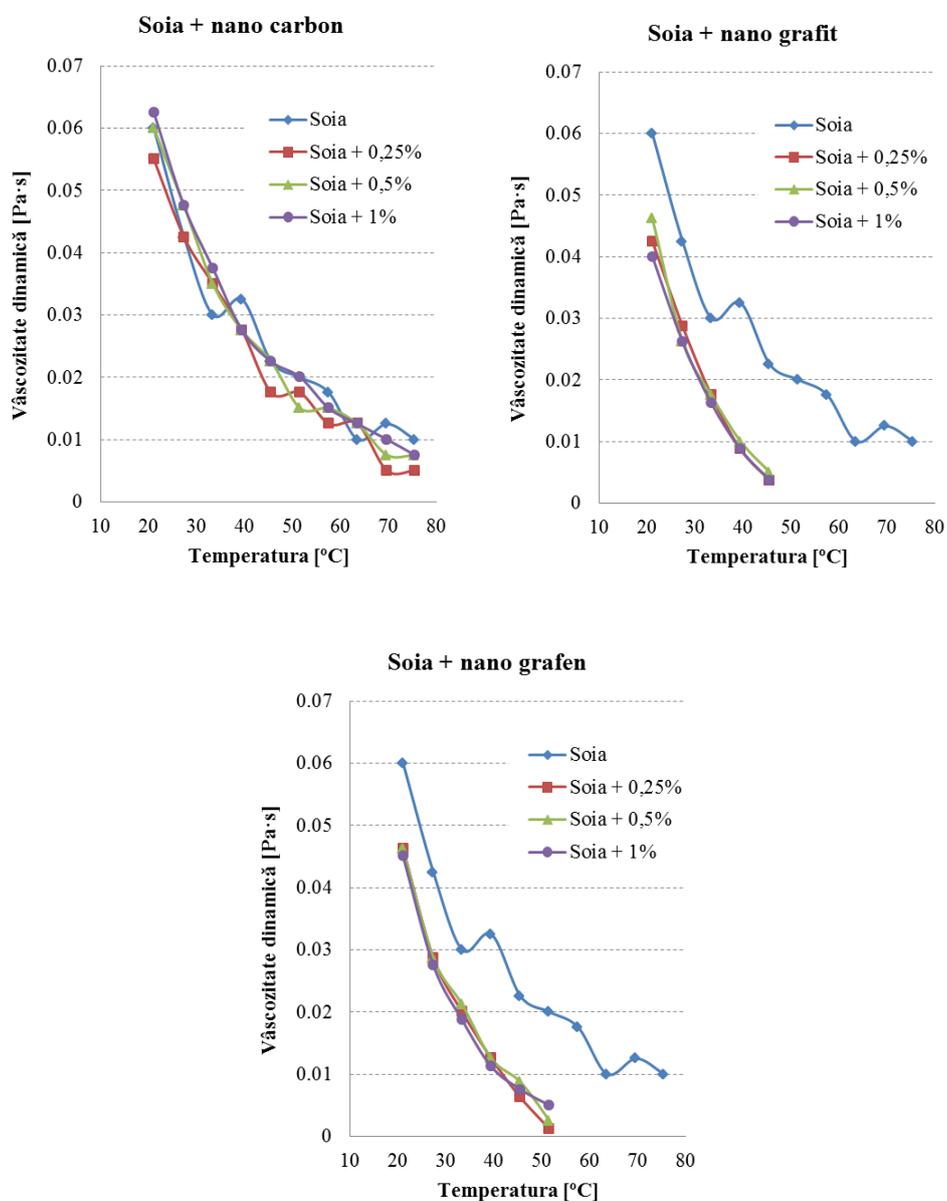


Fig. 5.9. Dependența vâscozității dinamice de natura aditivului

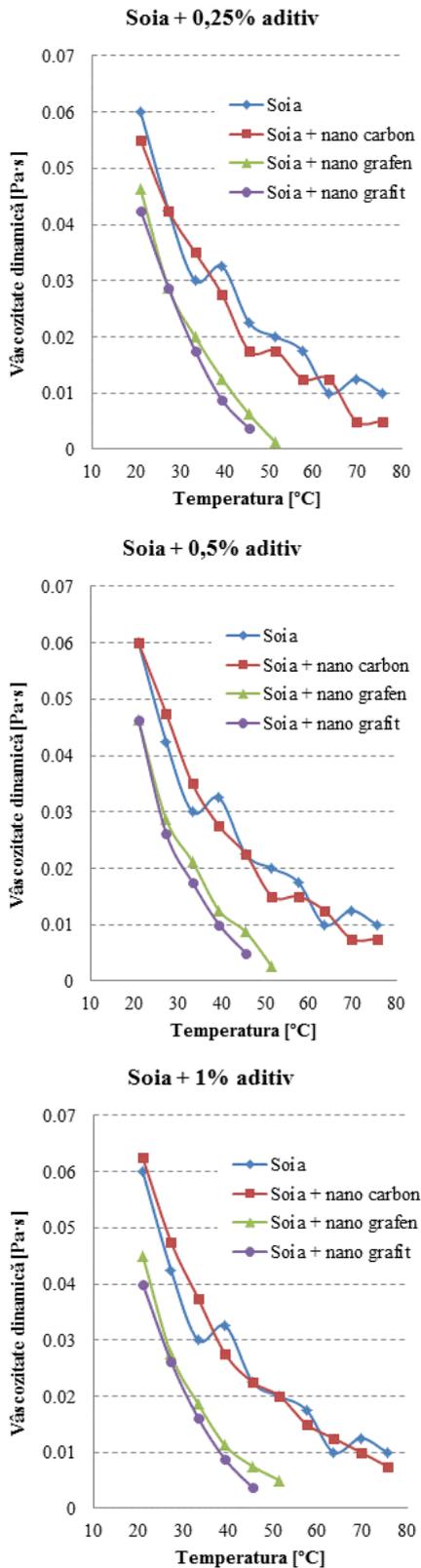


Fig. 5.10. Dependența vâscozității dinamice de temperatură

Vâscozitatea dinamică scade cu creșterea temperaturii. Valorile vâscozității dinamice ale uleiurilor tind să devină foarte apropiate pe măsură ce temperatura și viteza de forfecare cresc [Șolea, 2013], [Wan Nik, 2005], [Mustafa, 1999], [Kosmert, 2000].

Un studiu similar a realizat Șolea [Șolea, 2013] dar pentru viteze de forfecare mai mici ($3,3 \dots 80 \text{ s}^{-1}$). Uleiul de soia a avut cele mai joase curbe vâscozitate - temperatură dintre uleiurile testate (ulei de porumb, ulei de rapiță, ulei de porumb.)

Analizând graficele din Fig. 5.10 se pot formula următoarele concluzii cu privire la influența naturii nanoaditivilor asupra dependenței vâscozității dinamice de temperatură.

Aditivarea cu nano carbon nu modifică semnificativ dependența vâscozității cu temperatura, indiferent de concentrația lubrifianțului formulat, cel puțin pentru intervalul de temperaturi în care s-au realizat testele reologice și în comparație cu uleiul de soia neaditivat.

Din punct de vedere al dependenței vâscozității de temperatură, lubrifianții formulați se pot grupa în două categorii:

- uleiul de soia și uleiul de soia aditivat cu nano carbon,
- lubrifianții aditivați cu nanografit și nanografen.

Pentru toți lubrifianții nanoaditivați, vâscozitatea nu depinde semnificativ de concentrație.

La lubrifianții aditivați cu grafen, curbele se suprapun, având tot o pantă mai mare decât cea obținută pentru soia, cu o ușoară împrăștiere la 50°C .

5.6. Modelarea dependenței vâscozității dinamice cu temperatura

Pentru fiecare lubrifiant formulat și pentru uleiul de soia s-au determinat constantele din modelul Reynolds de variație a vâscozității dinamice cu temperatura.

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{a(t-t_0)} \quad (5.4)$$

în care η_0 este vâscozitatea dinamică la temperatura t_0 , considerată temperatură de referință. În acest studiu η_0 , a este coeficientul de dependență a vâscozității dinamice de temperatura de 20 °C. Tabelul 5.2 prezintă sinteza rezultatelor.

Tabelul 5.2. Modele matematice pentru dependența vâscozității dinamice de temperatură

Lubrifiantul	$\eta = \eta_0 \cdot e^{a(t-t_0)}$	Eroarea standard	Coeficient de corelație	Coef de determinare
Soia neaditvat	$\eta_0 = 0,06 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ $a = -0,04363 \dots -0,03279$	0,0035	0,975	0,951
1% carbon	$\eta_0 = 0,0625 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ $a = -0,040141 \dots -0,000847$	0,0012	0,998	0,995
1% grafit	$\eta_0 = 0,04 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ $a = -0,076586 \dots -0,004856$	0,0016	0,993	0,987
1% grafen	$\eta_0 = 0,0437 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ $a = -0,65217 \dots -0,002433$	0,0012	0,997	0,994

* intervalul de variație a parametrului s-a calculat pentru 95% încredere.

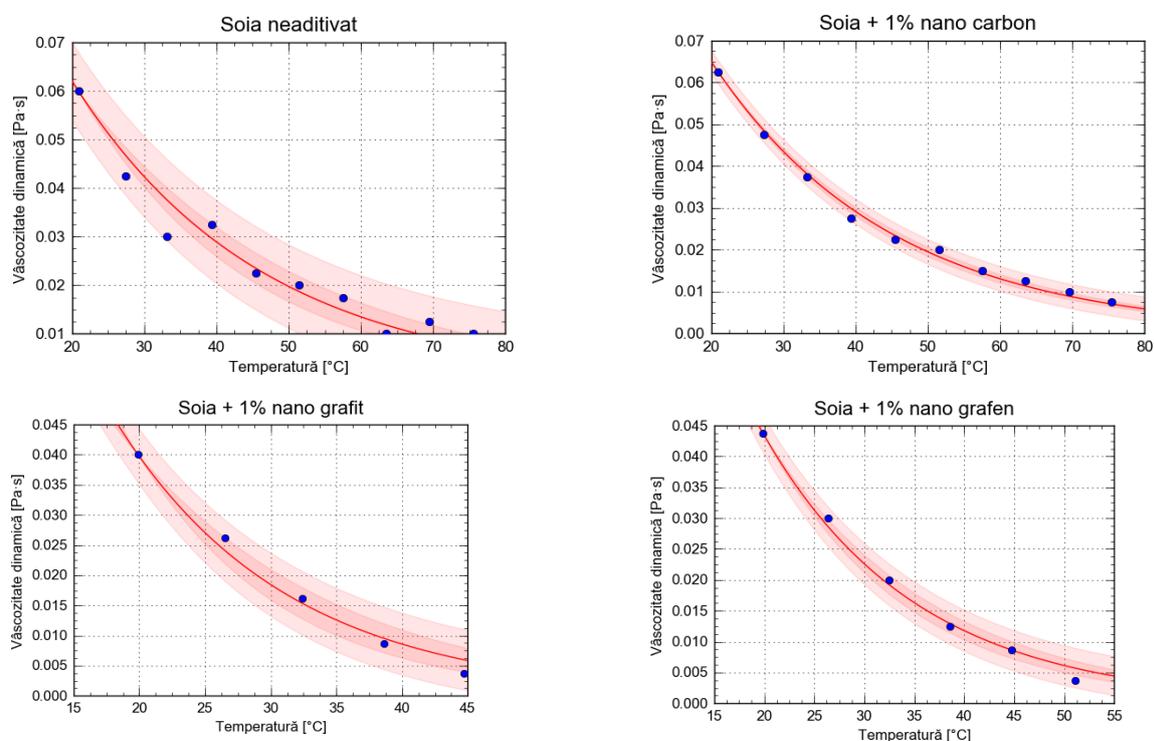


Fig. 5.11. Date experimentale și modelul legii puterii pentru uleiul de soia neaditvat și lubrifianți cu 1% aditiv

Se poate modela o funcție matematică mai complexă care să redea dependența obținută experimental sub forma

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{a(t-t_0)} \cdot e^{b \cdot c} \quad (5.5)$$

în care a este coeficientul dependenței vâscozitate - temperatură iar c - concentrația aditivului, în procente. Tabelul 5.3 prezintă relațiile determinate și parametri statistici (eroarea standard și coeficientul de corelație), iar Fig. 5.12 prezintă grafic suprafețele funcțiilor determinate și valorile determinate experimental.

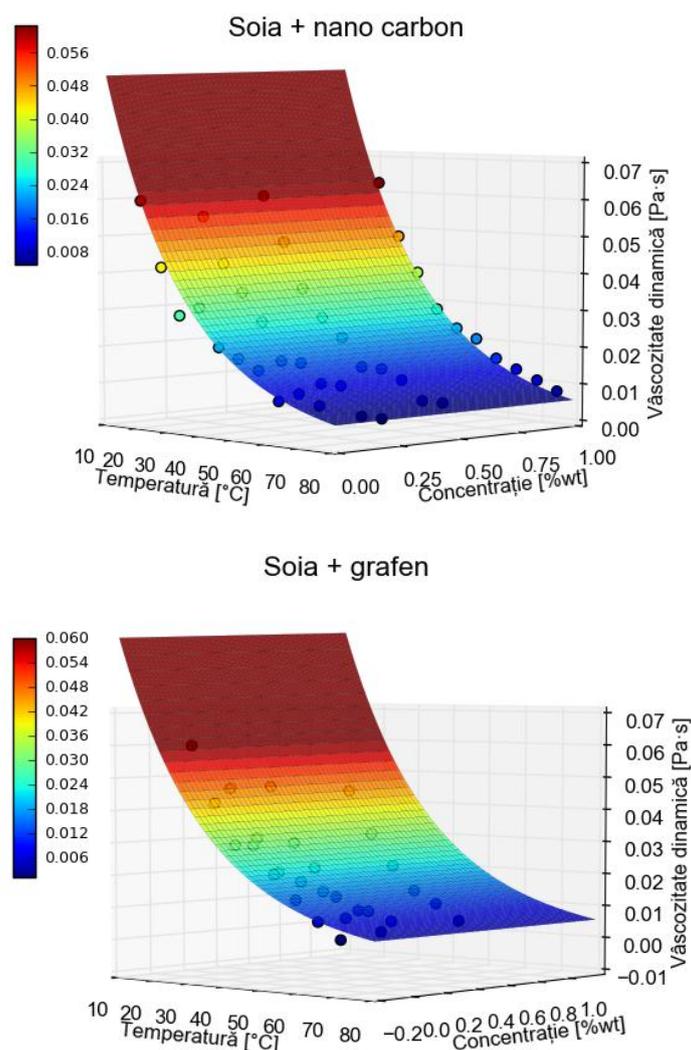


Fig. 5.12. Reprezentarea 3D a funcției matematice a dependenței vâscozității dinamice de temperatura și concentrația aditivului

Pentru uleiul de soia, atât neaditivat cât și cu 1% aditiv, se constată că modelul Reynolds de variație a vâscozității dinamice cu temperatura aproximează satisfăcător valorile experimentale, conducând la coeficienți de corelație mai mari de 95%.

Tabelul 5.3. Modele matematice pentru dependența vâscozității dinamice de temperatură și de concentrația aditivului

Nano aditivul	$\eta = \eta_0 \cdot e^{a(t-t_0)} \cdot e^{b \cdot c}$	Eroarea standard	Coefficient de corelație
carbon	$\eta = \eta_0 \cdot e^{-0,042663...-0,038384(t-20,9)} \cdot e^{0,014402 \cdot c}$ a=-0,042663...-0,038384 b=-0,039285...0,068089	0,0025 0,001057 0,0265	0,988
grafen	$\eta = \eta_0 \cdot e^{-0,040524(t-20,9)} \cdot e^{0,014402 \cdot c}$ a=-0,042663...-0,038384 b=-0,039285...0,068089	0,0025 0,001057 0,02652	0,988
grafit	$\eta = \eta_0 \cdot e^{-0,0405(t-20,9)} \cdot e^{0,0144 \cdot c}$ a=-0,042663...-0,038384 b=0,014402...0,026520	0,0025 0,00105 0,02652	0,988

* Constantele a și b au fost determinate pentru un interval de încredere de 95%

** $\eta_0 = 0,06 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, pentru toate modelele matematice și este valoarea vâscozității dinamice a uleiului de soia la temperatura de 20°C

5.7. Concluzii finale asupra rezultatelor testelor de reologie

Vâscozitatea lubrifianților studiați scade o dată cu creșterea vitezei de forfecare.

Toți lubrifianții nanoaditivați au o tixotropie accentuată după o anumită valoare a vitezei de forfecare, valoare care nu depinde de natura aditivului, ci de concentrația aditivului.

Modelarea dependenței tensiune de forfecare - viteză de deformare după legea puterii are un coeficient de corelație mic din cauza buclei de histerezis. Dacă se ia în considerare doar curba de încărcare, dependența are o tendință apropiată de cea liniară.

În privința dependenței vâscozității dinamice de temperatură, aditivii se separă net în două grupe:

- nanocarbonul care nu influențează semnificativ această dependență,
- grupa cu nanografite și nanografen, acești aditivi coborând curbele de variație a vâscozității dinamice cu temperatura.

Capitolul 6

Studiul parametric 2D și 3D al texturii suprafeței urmelor de uzură pentru lubrifiere cu ulei de soia și nanografite

6.1. Introducere

Din literatura studiată referitoare la caracterizarea topografiei suprafeței [Blunt, 2008], [Cotell, 2002], [Davim, 2004], [Dong, 1993], [Dong, 1994], [Leach, 2011], [McCormick, 2004], rezultă următoarele concluzii:

- studiile privind textura suprafețelor au un caracter statistic;
- nu există o metodologie generală pentru caracterizarea texturii suprafețelor uzate, nici chiar pentru cele noi (neutilizate),
- metodologia depinde de forma și mărimea triboelementelor, echipamentul și software-ul disponibile, setul de parametri selectați, experiența și ingeniozitatea utilizatorilor.

Pentru analiza calității suprafețelor uzate, [Deleanu, 2009], [Pirvu, 2017], [Demkin, 2010], [Kudish, 2010], [Georgescu, 2012], [Ripa, 2006], [Stout, 1994], [Stachowiak, 2005], se conturează următoarele direcții de investigație:

- pentru că în literatura de specialitate există puține studii comparative pentru analize 2D și 3D, se va face o comparație între valorile obținute pentru parametrii 2D și 3D ai texturii suprafeței și se va detalia o metodă de eșantionare a înregistrărilor 2D și a zonelor de investigație pentru cele 3D;
- studiul ar trebui să coreleze evoluția parametrilor texturii cu parametrii funcționali ai sistemului (regim de lucru, parametri tribologici, emisie acustică etc.);
- studiul ar trebui realizat pentru suprafețele ambelor triboelemente.

6.2. Parametrii de amplitudine

În acest capitol vor fi analizați parametri de amplitudine și trei parametri funcționali. În plus, vor fi discutate forme caracteristice ale curbei Abbott-Firestone.

Abaterea medie aritmetică a profilului Ra, respectiv a suprafeței, Sa [μm] [410]

Parametrul Ra este standardizat [SR EN ISO 4287 (2003)] și este cel mai frecvent utilizat. Era cunoscut sub forma AA (Arithmetic Average) în SUA, respectiv CLA (Centre Line Average) în Marea Britanie.

Următoarele relații sunt utilizate de software-ul specializat în analiza texturii suprafețelor SPIP 6.7.2 [SPIPTM, Version 6.7.2 (2017)].

Dacă se consideră un profil $z(x)$, obținut prin intersectarea suprafeței măsurate cu un plan normal, Ra este definită ca medie aritmetică a valorilor absolute al ordonatelor $z(x)$, măsurate față de linia medie, în limitele unei lungimi de bază:

$$Ra = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M |z(x_i)| \quad (6.1)$$

unde M este numărul de puncte de pe profil prin care acesta a fost discretizat pe lungimea de referință, iar $z(x_i)$ este înălțimea profilului evaluat într-o poziție oarecare (x_i), $i = 1 \dots M$.

Pentru înregistrări 3D, este definită ca media aritmetică a valorilor absolute ale cotelor $z(x,y)$ în limitele suprafeței de măsurare:

$$Sa = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M |z(x_i, y_j)| \quad (6.2)$$

unde N este numărul de profile prin care a fost discretizată suprafața pe axa y, $j = 1 \dots N$.

Abateră medie pătratică a profilului / suprafeței, Rq / Sq [μm], definită în ([SR EN ISO 25178-2:2012], [SR EN ISO 4287:2003]) ca medie pătratică a valorilor ordonate $z(x)$ sau $z(x,y)$, în limita unei lungimi de bază sau suprafețe de măsurare, este un parametru de dispersie al înălțimilor asperităților. Pentru parametrul 2D, relația de calcul este:

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M z^2(x_i)} \quad (6.3)$$

Blunt definește abateră medie pătratică a suprafeței ca fiind [Blunt, 2008]:

$$Sq = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M z^2(x_i, y_j)} \quad (6.4)$$

unde M este numărul de puncte de pe un profil, iar N este numărul de profile de pe suprafața investigată; $z(x,y)$ este setul de date de stare brută, obținut pentru suprafața investigată.

Înălțimea maximă a profilului / suprafeței, Rt/St, este distanța dintre cel mai înalt vârf și cea mai adâncă vale, în zona investigată [Blunt, 2002], [Blateyron, 2008]. Înălțimea maximă a profilului sau a suprafeței este notată cu Sz (conform [SR EN ISO 4287:2003], [SR EN ISO 25178-2:2012]), St (conform [ASME B46.1:2009]) sau Sy.

Dacă se lucrează cu profile nefiltrate, față de o linie/suprafață de referință:

$$Rt = (|Rp| + |Rv|) \quad (6.5)$$

$$St = (|Sp| + |Sv|) \quad (6.6)$$

Factorul de asimetrie a profilului / suprafeței evaluate sau oblicitatea, (skewness, în limba engleză), **Rsk / Ssk**, este o măsură a asimetriei deviației profilului / suprafeței față de linia medie / planul median. Este puternic influențat de proeminențele sau golurile izolate.

$$Rsk = \frac{1}{M \cdot Rq^3} \sum_{i=1}^M z^3(x_i) \quad (6.7)$$

$$Ssk = \frac{1}{M \cdot N \cdot Sq^3} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M z^3(x_i, y_j) \quad (6.8)$$

În sens fizic, Ssk oferă indicații cu privire la existența caracteristicilor ascuțite pe profil sau pe microtopografia investigată.

Factorul de aplatizare a profilului / suprafeței evaluate, Rku/Sku , este o măsură a curbei de aplatizării sau „ascuțimii” curbei de distribuție a înălțimilor suprafeței. Acești parametri oferă informații tot despre forma profilului sau a suprafeței.

$$Rku = \frac{1}{M \cdot Rq^4} \sum_{i=1}^M z^4(x_i) \quad (6.9)$$

$$Sku = \frac{1}{M \cdot N \cdot Sq^4} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M z^4(x_i, y_j) \quad (6.10)$$

Pentru o suprafață gaussiană, cu vârfurile și văile uniform distribuite, valoarea parametrilor 2D și 3D este 3. Din punct de vedere fizic, excesul indică vârfurile de pe o suprafață.

6.3. Parametrii funcționali și curba Abbott-Firestone

Conform [Blunt, 3002], [Blateyron, 2008], [Stout, 1994], [Botan, 2013], [Cotell, 2002], [SR EN ISO 25178-2:2012], parametrii funcționali se definesc din curba lungimii portante (pentru analiza 2D) sau pe curba ariei portante (pentru analiza 3D), fiind întâlnite în literatura de specialitate și sub numele de curbe Abbott-Firestone și caracterizând capacitatea portantă a suprafețelor. Acești parametri sunt parametri globali și trebuie ținut seama că sunt parametri statistici.

Înălțimea redusă a vârfurilor, Rpk/Spk , estimează vârfurile mici de deasupra platoului principal al suprafeței. Aceste vârfuri vor fi eliminate (prin deformare sau îndepărtare ca particule de uzură) în timpul perioadei de rodaj. Pentru a avea o cantitate cât mai mică de particule desprinse de pe suprafață, ar fi de dorit o valoare cât mai mică pentru acest parametru. Acesta este folosit pentru evaluarea suprafeței în sensul că valori mici înseamnă suprafețe fără vârfuri.

Înălțimea (adâncimea) relativă a miezului (zonei de mijloc) a suprafeței, Rk/Sk , reprezintă partea funcțională a suprafeței.

După perioada de rodaj (după ce vârfurile, reprezentate de Rpk/Spk , sunt uzate), această parte a suprafeței va prelua sarcina în timpul funcționării.

Adâncimea redusă a celor mai adânci văi ale suprafeței analizate, Rvk/Svk , este o estimare a adâncimii văilor care vor reține lubrifianțul în timpul funcționării.

Parametrii funcționali

În ceea ce privește parametrii funcționali, s-au selectat pentru această analiză Rpk , Rk și Rvk , respectiv Spk , S_k și Svk , considerându-se că ar putea reflecta mai bine o corelație cu parametrii tribologici (coeficient de frecare, uzură și foarte probabil emisia acustică), așa cum s-a

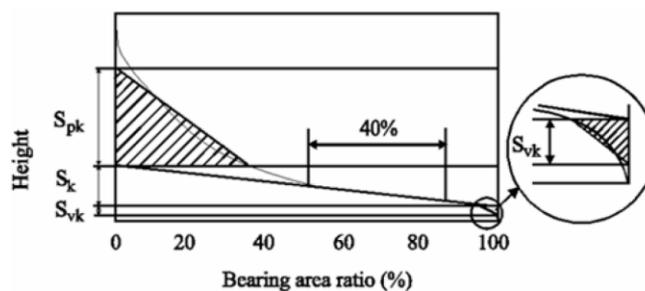


Fig. 6.1. Setul de parametri 2D funcționali [SPIP™, Version 6.7.2 (2017)]

arătat și în [Blunt, 3002], [Malburg, 2002], [Stout, 1994]. Acești parametri au și denumiri sugestive: R_{pk} – „zona înălțimilor asperităților” sau regiunea de contact (în această zonă, în procesul de uzare, vârfurile asperităților sunt deformate sau/și detașate în contact cu suprafața conjugată), R_k – „miezul” texturii sau „zona de preluare a sarcinii” în funcționare, R_{vk} – „zona de vale” sau „zona de reținere a lubrifiantului”.

6.4. Metodologie caracteristică de măsurare a parametrilor texturii suprafeței

Pentru evaluarea calității suprafeței, s-a utilizat profilometrul Laser NANOFOCUS μ SCAN, din cadrul Universității „Ștefan cel Mare” din Suceava. Acesta este un profilometru optic destinat măsurării bidimensionale și tridimensionale fără contact a microtopografiei suprafețelor, cu intervalul de măsurare de $150 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$, intervalul de măsurare pe verticală $1,00 \mu\text{m}$ până la 18 mm , rezoluția pe verticală de 25 nm [NanoFocus AG μ Scan®]. Pentru prelucrarea rezultatelor s-au utilizat programele SPIP 6.7.2 [SPIP™, Version 6.7.2 (2017)].

Parametrii 3D s-au calculat pentru fiecare urmă de uzură de pe cele trei bile fixe și s-a calculat media, valoarea maximă și valoarea minimă. Pasul de măsurare este același și pentru măsurătorile 3D și pentru cele 2D: $5 \mu\text{m}$. Distanța între linii la măsurătorile 3D este tot de $5 \mu\text{m}$. Parametrii 2D sunt media a trei măsurători, adică trei linii de profil, perpendiculare pe direcția de alunecare, pe fiecare bilă. Profilele liniare trebuie să fie perpendiculare pe direcția de alunecare, deci sunt una din axele elipsei selectate. Parametrii 3D sunt calculați pentru toate valorile $z(x,y)$, măsurate pe zona de măsurare (urma de uzură).

Figura 6.2 prezintă o urmă de uzură de pe o bilă, așa cum este reconstituită cu ajutorul programului SPIP. Se observă urma de uzură, elipsa urmei fiind în concordanță cu măsurătorile de la microscopul optic.

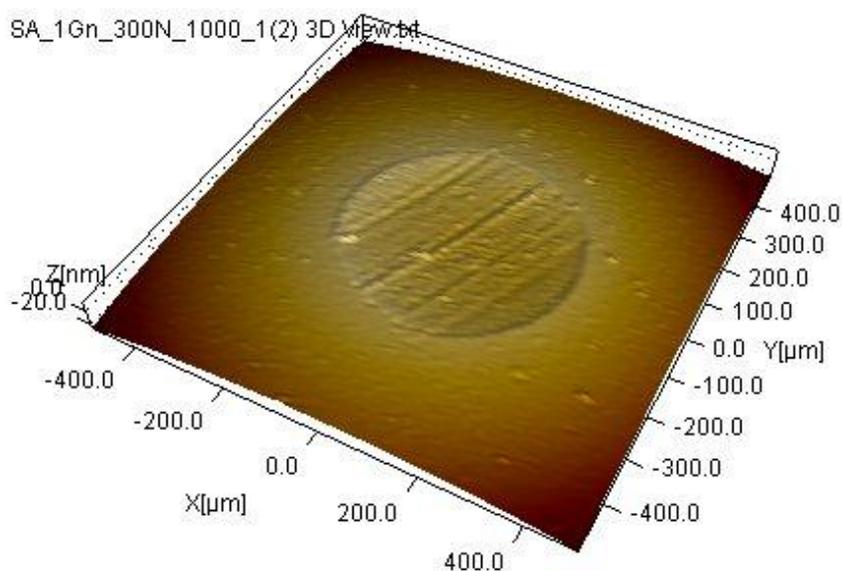


Fig. 6.2. Urmă de uzură, reconstituită virtual cu SPIP de pe bila 3 a unui set de bile testat 3 în ulei de soia + 1% nano grafit (scara Z este 200:1, în micrometri), cu condițiile de testare $F = 300 \text{ N}$, $v = 1000 \text{ rpm}$

În acest studiu s-au introdus următoarele notații pentru evaluarea împrăștierii valorilor măsurate pentru un parametru al rugozității [Botan, 2013]. [Georgescu, 2012], [Deleanu, 2011], [Pirvu, 2017]. Se va exemplifica cu ajutorul parametrului de medie aritmetică a rugozității, R_a sau S_a , în funcție de metoda de măsurare (2D sau 3D).

Fiecare parametru pe zona/linia măsurată, poate fi caracterizat prin:

- valoarea maximă înregistrată, $R_{a_{\max}}$ sau $S_{a_{\max}}$;
- valoarea minimă înregistrată, $R_{a_{\min}}$ sau $S_{a_{\min}}$;
- valoarea medie a parametrului din mai multe măsurători, R_{a_m} sau S_{a_m} :

$$R_{a_m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_{a_i} \quad (6.11)$$

$$S_{a_m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{a_i} \quad (6.12)$$

în care R_{a_i} este valoarea parametrului R_a pentru măsurătoarea (linia) i , S_{a_i} este valoarea parametrului S_a pentru măsurătoarea i (pe aria investigată), n fiind numărul de măsurători (în acest studiu $n = 3$ pentru valori 2D și $n = 3$ pentru cele 3D);

- abaterea superioară față de media calculată pentru n măsurători:

$$A_s = R_{a_{\max}} - R_{a_m} \quad (6.13)$$

- abaterea inferioară față de media calculată pentru n măsurători:

$$A_i = R_{a_{\min}} - R_{a_m} \quad (6.14)$$

- abaterea superioară față de media calculată pentru n măsurători:

$$A_s(\%) = \frac{A_s}{R_{a_m}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (6.15)$$

- abaterea inferioară față de media calculată pentru n măsurători:

$$A_i(\%) = \frac{A_i}{R_{a_m}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (6.16)$$

În acest capitol s-au detaliat următoarele studii de caz:

- studiu comparativ între valorile obținute pentru parametrii rugozității, 3D pentru toată elipsa urmei de uzură și 2D, pentru linia cea mai lungă a urmei de uzură perpendiculară pe direcția de alunecare,

- studiul influenței concentrației de grafit și a parametrilor de testare (viteză și forță) asupra parametrilor 3D ai topografiei suprafețelor urmelor de uzură de pe bile.

6.5. Studiu comparativ al valorilor parametrilor 2D și 3D pentru suprafețele uzate ale bielelor

Figura 6.3 prezintă o imagine reconstruită (virtuală) cu programul SPIP 6.7.2 a zonei investigate cu ajutorul profilometrului non-contact, iar Tabelul 6.1. prezintă parametrii de amplitudine 3D pentru suprafața neuzată a bilei.

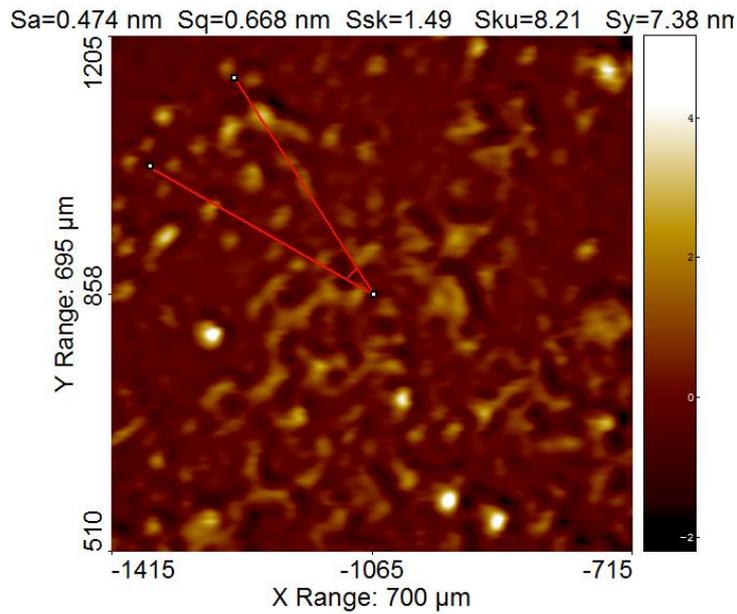


Fig. 6.3. Imagine virtuală a suprafeței inițiale a bilei

Tabelul 6.1. Valori caracteristice pentru suprafața bilelor

Sa [μm]	0.47396
Sq [μm]	0.66767
Ssk	1.4869
Sku	8.2139
St [μm]	7.3786
Sv [μm]	2.2138
Sp [μm]	5.1648
Spk [μm]	1.3671
Sk [μm]	1.0216
Svk [μm]	0.55826

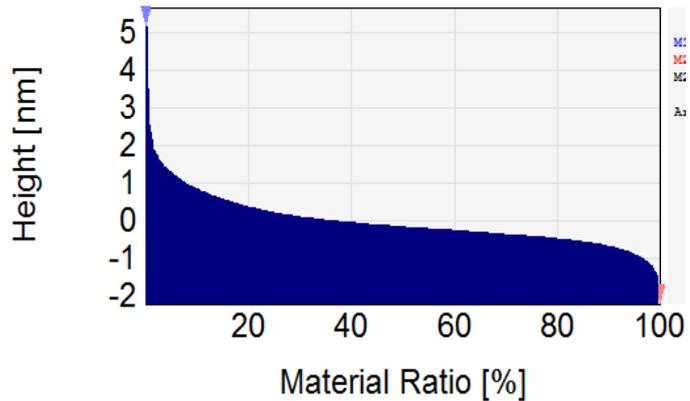


Fig. 6.4. Curba Abbott pentru suprafața neuzată a bilei

Ținând seama de informațiile din Figurile 6.3 și 6.4 și Tabelul 6.1, caracterizarea texturii suprafeței bilelor se poate face astfel:

- rare asperități foarte înalte ($St = 7 \mu\text{m}$),
- suprafață fin rectificată ($Sa = 0,47 \mu\text{m}$),
- platou cu denivelări rezultate din particularitățile tehnologice de obținere a suprafeței bilelor ($Ssk = 1,486$, $Sku = 8,213$)

- curba Abbott-Firestone (Fig. 6.4) caracteristică suprafețelor rectificate fin, cu volum mic pentru reținerea lubrifiantului ($Svk = 0,55 \mu\text{m}$), cu volum mare de material în miezul profilului, responsabil pentru rezistența contactului și valori mici pentru Spk ($Spk = 1,36 \mu\text{m}$).

Figura 6.6 prezintă comparații ale parametrilor 2D și 3D. Setul de parametri (F, v) a fost

ales doar pentru a pune în evidență calitativ diferențele între cele două tipuri de măsurători pentru urmele de uzură rezultate după testarea cu lubrifianț soia +1% grafite.

Analizând graficele din Fig. 6.6 și Tabelul 6.1, se pot face următoarele observații:

- în general, valoarea medie a aceluiași parametru este mai mare pentru evaluarea 3D comparativ cu valoarea obținută în 2D, iar intervalul de împrăștiere este mai mic pentru 3D comparativ cu cel obținut în 2D;

- pentru parametrii Ra, Sa, Rq, Sq, Rp, Sp și chiar Rsk, Ssk s-au obținut valori medii apropiate, ceea ce înseamnă că acești parametri sunt mai puțin sensibili la metoda de măsurare;

- pentru ceilalți parametri de amplitudine analizați, valorile medii 2D sunt mai mici față de valorile medii 3D pentru același parametru;

- cea mai mare diferență s-a constatat între valorile medii pentru Rt și St și respectiv, Rv și Sv.

Se poate observa din valorile medii ale parametrilor de amplitudine că raportul între valorile 3D și 2D este cuprins între 2,5...3,5. Această diferență se poate explica astfel: profilul 2D, deși este, ca lungime, egal cu una din axele elipsei urmei de uzură, cea perpendiculară pe direcția de alunecare este foarte probabil să nu conțină valorile extreme ale asperităților. Conform teoriei EHD [Dowson, 1977], [Cameron, 1983], [D'Agostino, 2002], presiunea maximă într-un contact punctiform se află spre ieșirea lubrifianțului din contact. Pe multe fotografii făcute la microscopul optic se observă că textura mai rugoasă



Fig. 6.5. Urma de uzură pe una din bilele testului 1 cu lubrifianț soia+1% grafite, $F = 300 \text{ N}$ și $v = 0,69 \text{ m/s}$

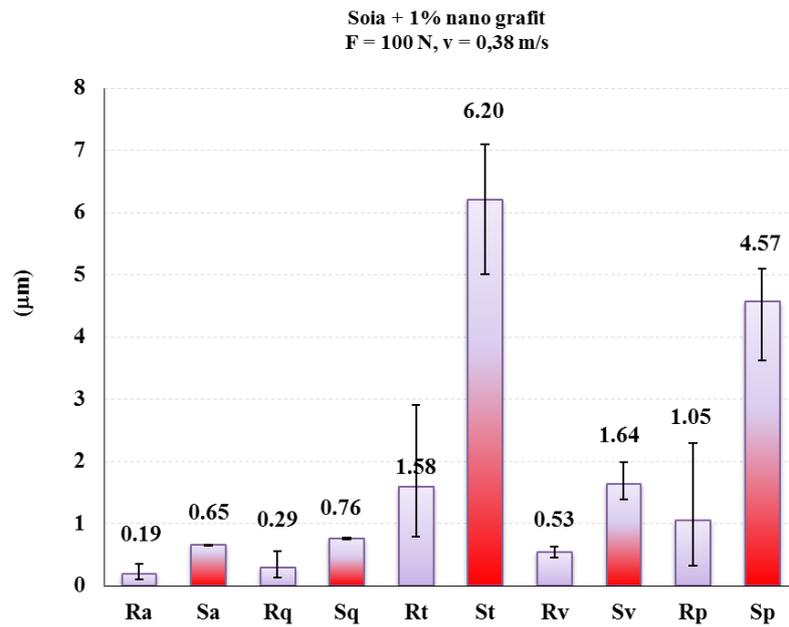
nu se află pe axa urmei de uzură perpendiculară pe direcția de alunecare. Urma de uzură din Fig. 6.5 este dată pentru a sublinia acest aspect. O altă cauză este că profilele 2D sunt filtrate și cu o lungime de referință de $0,25 \mu\text{m}$, iar profilele 3D sunt analizate pe profilul primar, doar cu nivelarea suprafeței urmei de uzură.

Cum în tribologie valorile extreme ale asperităților sunt importante, atât în contactul uscat, cât și în cel lubrifiat, ar rezulta că măsurătorile 3D reflectă mai bine calitatea suprafeței și felul cum se va comporta suprafața în timpul regimului de lucru.

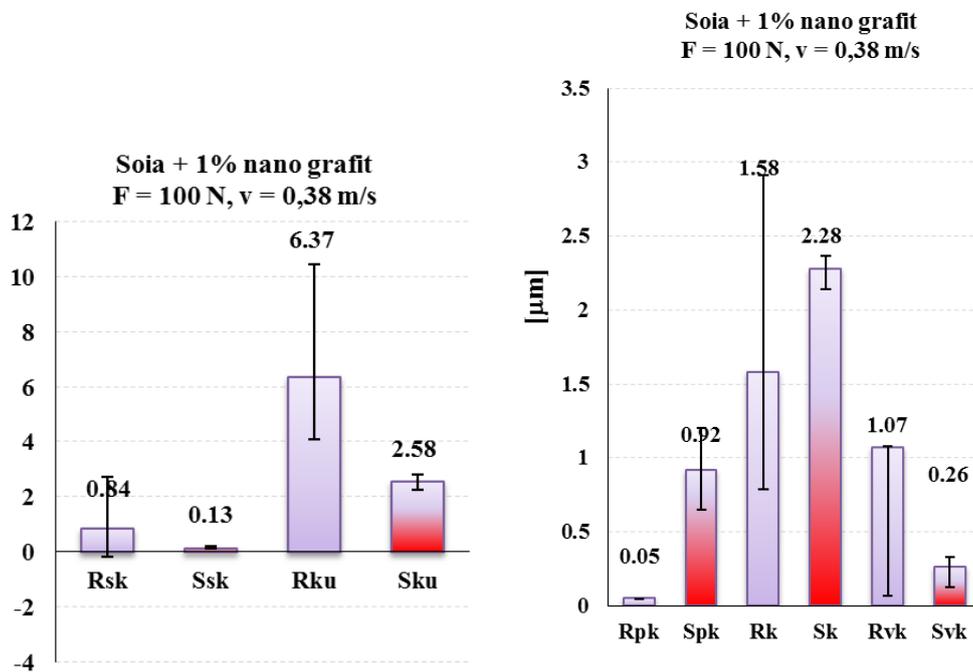
Parametrii de amplitudine

Figura 6.7 prezintă o comparație între valorile medii și intervalele de împrăștiere obținute pentru parametrii 2D și 3D, Ra și Sa, pentru suprafețele uzate ale bilelor. Tot aceste grafice reflectă influența vitezei de alunecare asupra parametrilor de amplitudine ai texturii suprafeței. Având în vedere numărul mare de date analizate (3 profile 2D, câte unul de pe fiecare urmă de uzură și trei urme de uzură pe cele trei bile ale unui test, pentru parametrii

3D), se consideră că tendințele pot fi analizate în sensul comparării valorilor și evidențierii avantajelor oferite de parametrizarea 3D.



a)



b)

c)

Fig. 6.6. Comparație între valori ale parametrilor 3D și 2D

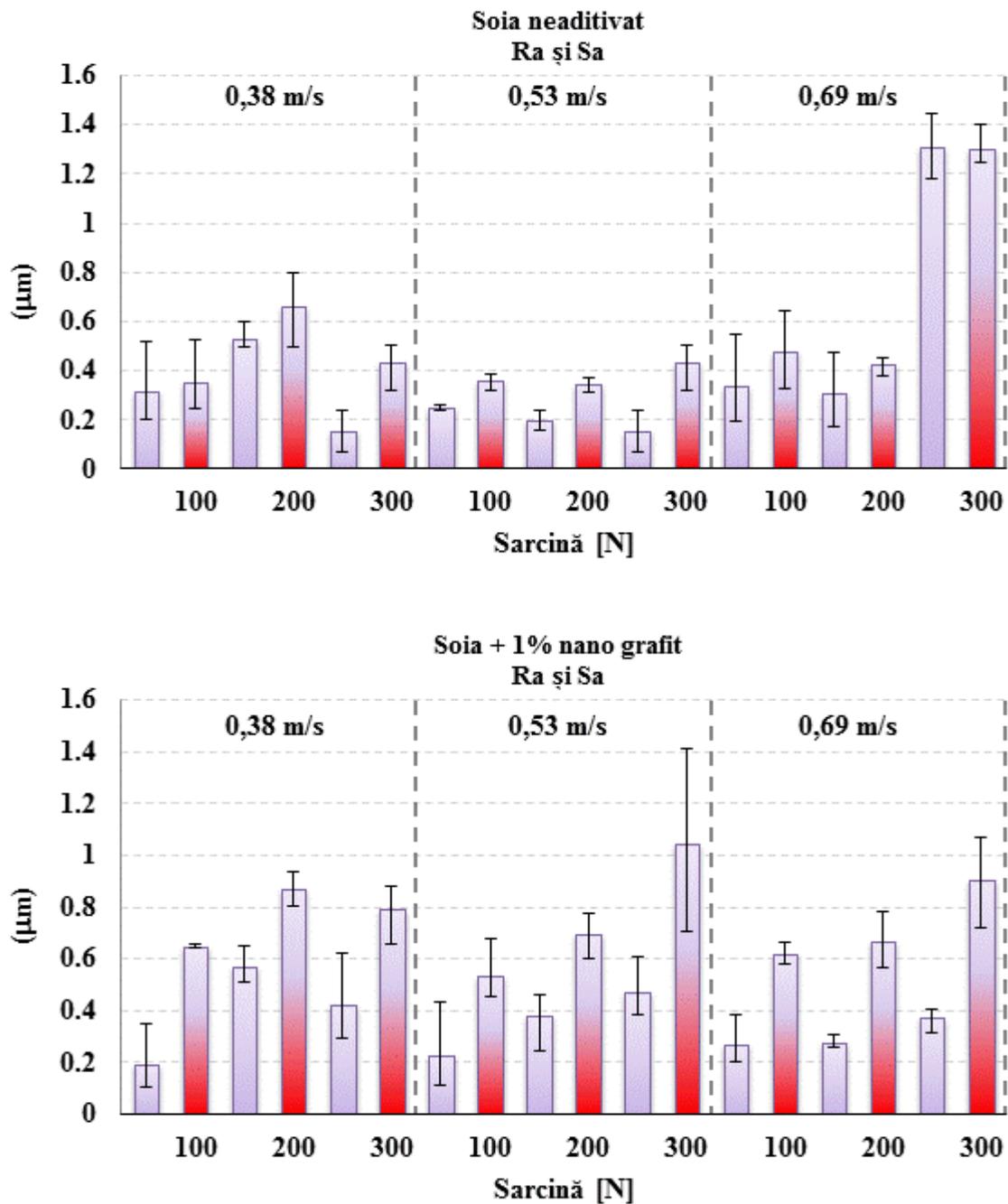


Fig. 6.7. Valorile medii și intervalele de împrăștiere obținute pentru parametrii 2D și 3D

Calitativ, tendințele de evoluție a parametrilor 2D și 3D în funcție de viteză sunt similare, dar valorile diferă mult.

În general, valoarea medie a parametrilor 3D este mai mare, dar intervalul de împrăștiere este mai mic.

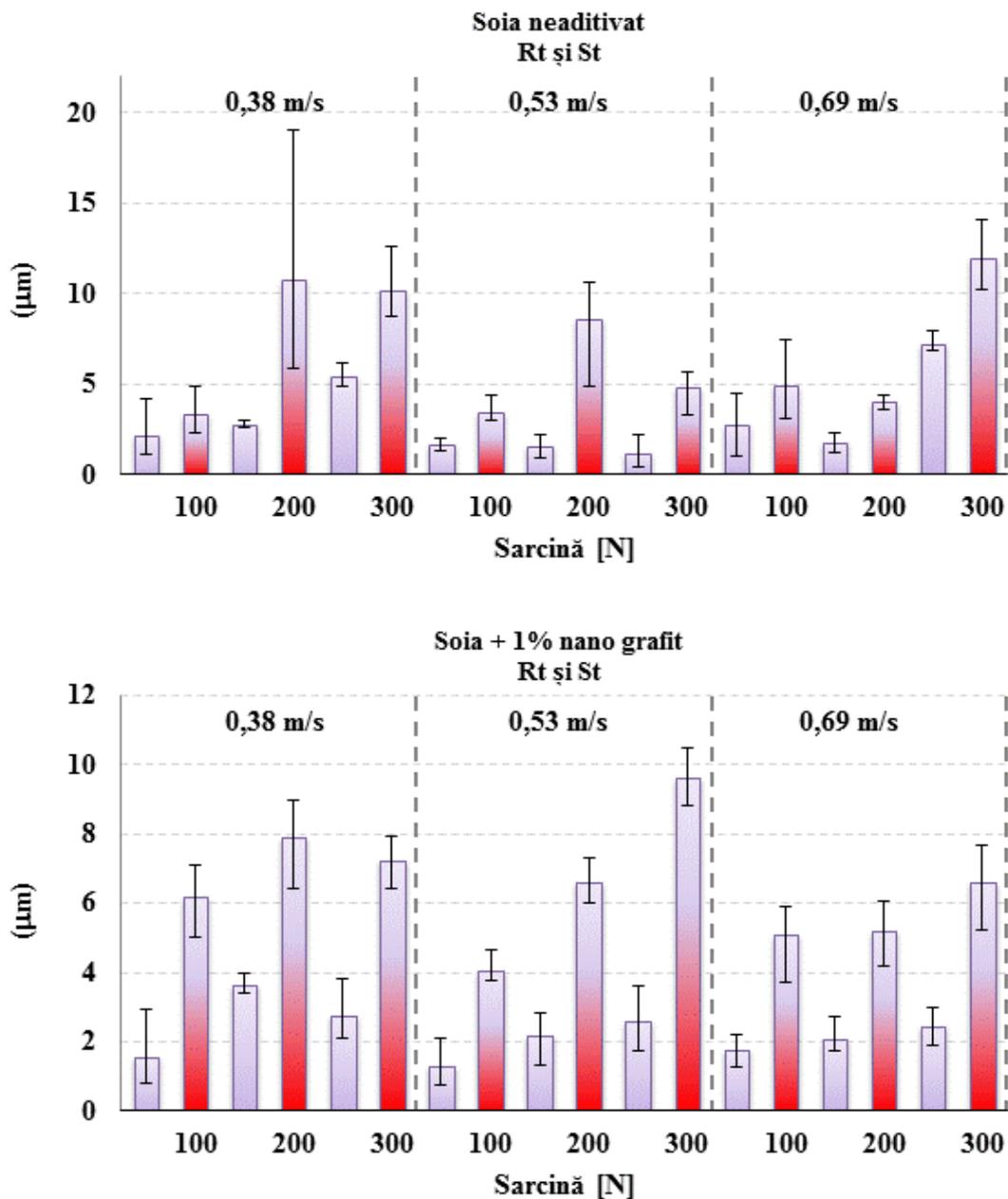


Fig. 6.8 Valorile medii și intervalele de împrăștiere obținute pentru parametrii 2D și 3D

Din Figura 6.8 rezultă următoarele:

- cu creșterea vitezei, calitatea suprafeței uzate se îmbunătățește;
- din punct de vedere al timpului de calcul alocat, având în vedere programul dedicat, pentru cel care efectuează investigația durează mai mult selectarea liniilor și calcularea mediei parametrilor 2D,
- diferențe mari apar pentru Rku-Sku, Rz-Sz, Rv-Sv, Rp-Sp; valorile obținute pentru parametrii 3D sunt mai mari (aproape toți aceștia sunt de două ori mai mari),
- intervalele de împrăștiere sunt mai mici pentru parametrii 3D.

Acest studiu trece în revistă parametrii de amplitudine (Ra, Rq, Rt, Rsk, Rku și

„omologii” 3D, Sa, Sq, St, Ssk, Sku) și cei funcționali (Rpk, Rk, Rvk, respectiv Spk, Sk, Svk).

Ra sau Sa nu oferă informații despre structura spațială și nu diferențiază văile și vârfurile topografiei. Malburg [Malburg, 2008] a apreciat calitatea suprafeței și prin raportul

$$R_t / R_a = \frac{R_t}{R_a} \quad (6.17)$$

pentru suprafețe honuite, deci cu finisare foarte bună. Acest raport trebuie luat în considerare și la studiul suprafețelor uzate. În cazul acestora, o valoare mică poate indica o calitate bună a suprafeței uzate, și o continuare a funcționării sistemului în condiții bune. O valoare mare poate caracteriza o suprafață cu vârfuri (rare sau nu), dar foarte înalte, ceea ce presupune un proces agresiv de uzare, cel puțin în zona existenței maximului singular. În acest studiu, autorul a analizat rapoartele R_t/R_a și St/Sa , calculate cu valorile medii obținute conform metodologiei descrise mai sus.

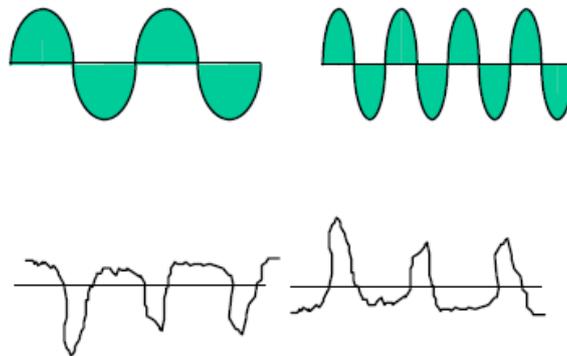


Fig. 6.9. Profile caracterizate prin aceeași valoarea a lui Ra
[ASME B46 Committee – Surface Texture – Panel Discussion]

Tabelele 6.2 și 6.3 prezintă valorile medii și abaterile inferioară, respectiv superioară, în procente, pentru fiecare parametru 3D și 2D analizat, pentru soia + 1% grafit. S-a optat pentru studiul acestor urme de uzură întrucât comportarea tribologică a acestui lubrifiant a fost mai bună comparativ cu lubrifianții cu concentrații mai mici (vezi Capitolul 4).

În standardele internaționale se recomandă pentru suprafețe bine prelucrate ca aceste abateri să fie în limita a $\pm 16\%$ pentru parametrii 2D [Blunt, 2003], dar este vorba despre suprafețe finisate, neutilizate încă. Din tabele se observă că acest interval ar fi respectat doar pentru câțiva parametri 3D. Pentru metoda de eșantionare utilizată în acest studiu, pentru bile, raportul St/Sa este de două până la trei ori mai mare decât R_t/R_a (Tabelele 6.2 și 6.3). Rezultă că evaluarea calității suprafeței prin parametrii 3D poate evidenția cu o probabilitate mai mare existența valorilor extreme. Se observă o scădere a acestui raport cu creșterea vitezei, mai accentuată pentru St/Sa . La viteze mai mari, suprafețele uzate au o calitate mai bună comparativ cu cele obținute pentru viteza mai mică de testare (în cazul prezentului studiu, $v = 0,38$ m/s), aspect de care este interesat un proiectant atunci când va selecta regimul de lucru al tribosistemului, mai ales în cazul regimului cu porniri și opriri repetate.

Tabelul 6.2. Valorile medii și intervalul de împrăștiere pentru parametrii 2D de amplitudine,
pentru bile testate cu lubrifianțul soia +1% grafrit

Parametrul	v = 0,38 m/s		
	F = 100 N	F = 200 N	F = 300 N
Ra [μm]	0,192 ^{+82,2%} _{-45,6%}	0,568 ^{+14,6%} _{-10,2%}	0,421 ^{+47,1%} _{-29,8%}
Rq [μm]	0,287 ^{+94,5%} _{-53,2%}	0,724 ^{+9,8%} _{-6,0%}	0,536 ^{+48,0%} _{-30,6%}
Rp [μm]	4,567 ^{+11,4%} _{-20,8%}	2,28 ^{+14,7%} _{-13,6%}	1,473 ^{+33,0%} _{-24,6%}
Rv [μm]	1,387 ^{+21,6%} _{-15,3%}	1,343 ^{+7,3%} _{-8,2%}	1,279 ^{+44,4%} _{-22,7%}
Rt [μm]	1,581 ^{+84,6%} _{-50,5%}	1,581 ^{+84,6%} _{-50,5%}	2,752 ^{+38,3%} _{-23,3%}
Rsk	0,841 ^{+224,6%} _{-123,1%}	0,845 ^{+40,1%} _{-52,1%}	0,231 ^{+77,6%} _{-74,9%}
Rku	6,377 ^{+64,3%} _{-35,7%}	3,814 ^{+34,1%} _{-33,1%}	3,288 ^{+9,0%} _{-10,9%}
Rpk	0,057 ^{+100%} _{-200%}	0,39 ^{+45,2%} _{-72,7%}	0,711 ^{+69,9%} _{-51,1%}
Rk	1,581 ^{+84,6%} _{-50,5%}	3,622 ^{+9,6%} _{-5,8%}	1,298 ^{+46,6%} _{-28,0%}
Rvk	1,072 ^{+188,8%} _{-100%}	0,01 ^{+88,8%} _{-22%}	0,439 ^{+64,9%} _{-35%}
Rt/Ra	8,15	2,82	6,54

Tabelul 6.3. Valorile medii și intervalul de împrăștiere pentru parametrii 3D de amplitudine,
pentru bile testate cu lubrifianțul soia +1% grafrit

Parametrul	V = 0,38 m/s		
	F = 100 N	F = 200 N	F = 300 N
Sa [μm]	0,650 ^{+0,9%} _{-1,4%}	0,871 ^{+7,5%} _{-7,7%}	0,792 ^{+11,1%} _{-17,4%}
Sq [μm]	0,758 ^{+1,8%} _{-2,2%}	1,083 ^{+9,3%} _{-9,3%}	0,966 ^{+9,9%} _{-13,7%}
Sp [μm]	4,567 ^{+11,4%} _{-20,8%}	4,978 ^{+24,6%} _{-29,9%}	4,703 ^{+12,5%} _{-15,3%}
Sv [μm]	1,387 ^{+21,6%} _{-15,3%}	2,925 ^{+4,8%} _{-5,7%}	2,557 ^{+4,2%} _{-4,1%}
St [μm]	6,202 ^{+14,4%} _{-19,4%}	7,903 ^{+13,4%} _{-18,4%}	7,26 ^{+9,6%} _{-11,4%}
Ssk	0,132 ^{+61,6%} _{-34,2%}	0,412 ^{+48,3%} _{-58,1%}	0,238 ^{+45,4%} _{-38,5%}
Sku	2,588 ^{+8,6%} _{-13,8%}	3,263 ^{+14,0%} _{-16,9%}	2,908 ^{+28,0%} _{-16,6%}
Spk	0,927 ^{+30,6%} _{-30,0%}	1,471 ^{+24,6%} _{-23,5%}	1,048 ^{+8,1%} _{-8,8%}
Sk	2,285 ^{+4,3%} _{-6,1%}	2,955 ^{+6,3%} _{-4,8%}	2,746 ^{+13,2%} _{-24,2%}
Svk	0,268 ^{+27,6%} _{-49,6%}	0,598 ^{+7,2%} _{-3,8%}	0,556 ^{+20,5%} _{-26,5%}
St/Sa	9,53	9,08	9,19

Pentru a sublinia importanța studiilor bazate pe un set de parametri ai texturii, în Fig. 6.10 se prezintă schematizat profile diferite caracterizate prin setul (Rq, Rsk, Rku). În acest studiu sunt analizate doar valorile parametri de amplitudine 3D (Sq, Ssk, Sku).

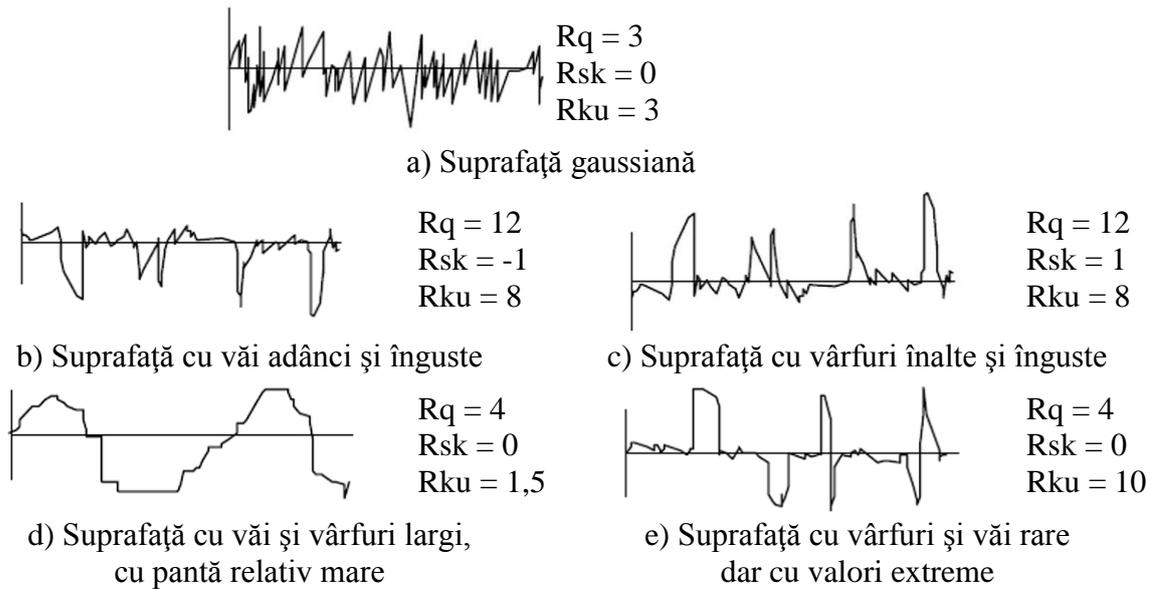
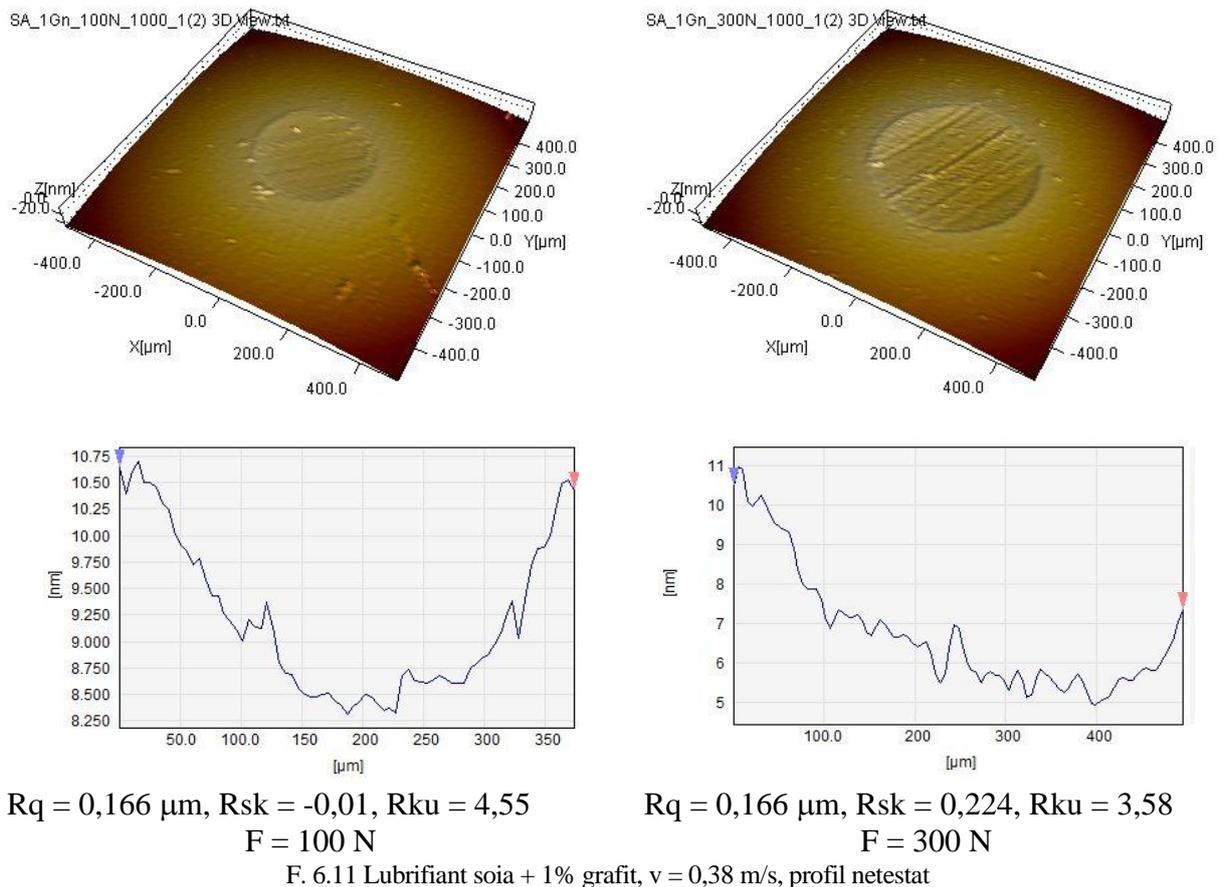


Fig. 6.10. Tipuri de suprafețe și valori ale parametrilor de amplitudine (adaptare după [385])



Analizând valorile pentru perechea (Rsk , Rku) sau (Ssk , Sku) se observă că Rsk (și Sku) sunt pozitive, iar Rku are valori în intervalul 2...3. Rezultă că marea majoritate a urmelor de uzură sunt suprafețe cu vârfuri înalte și înguste, rezultate în urma unei uzuri abrazive, urmele fiind vizibile și pe imaginile obținute la microscopul optic și pe imaginile virtuale care reconstituie suprafața cu ajutorul soft-ului, SPIP 6.7.2 [SPIP™, Version 6.7.2 (2017)]

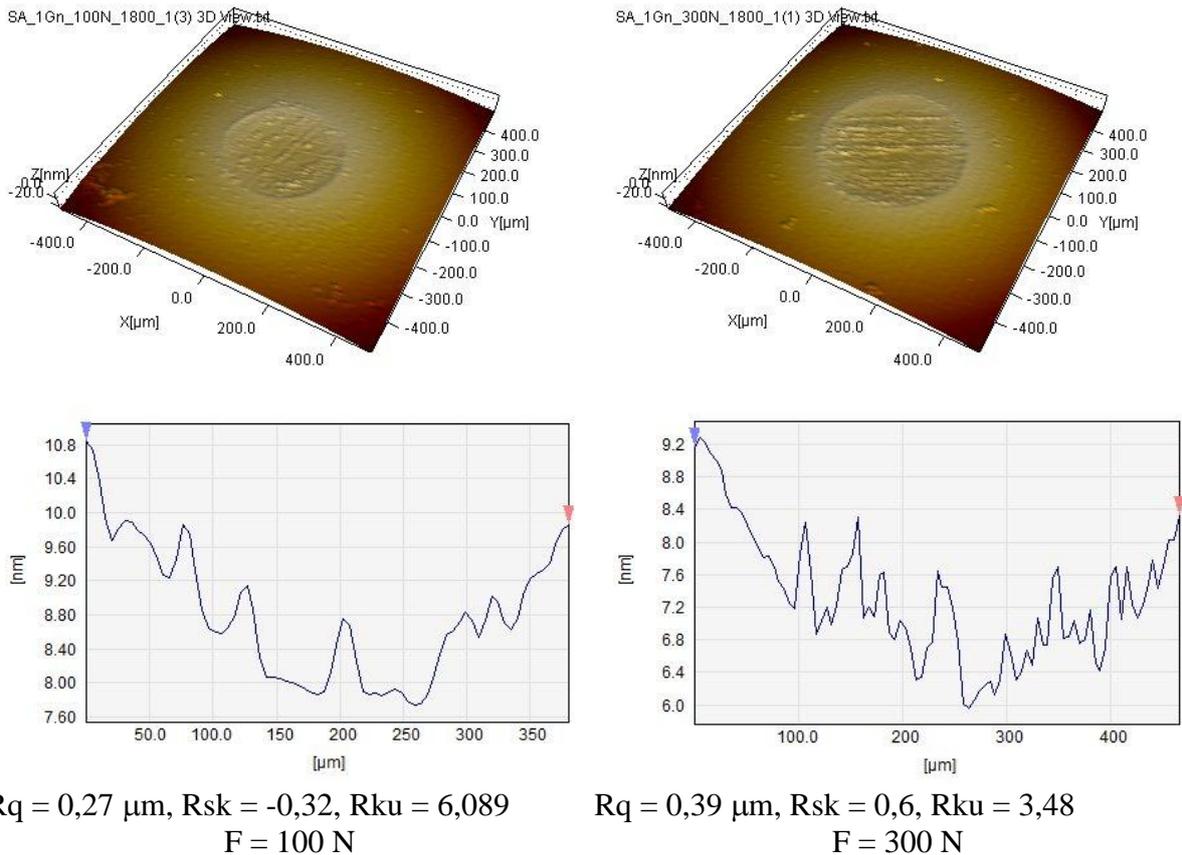


Fig. 6.12 Urme de uzură la $v = 0,69$ m/s reconstituite 3D și secțiunile transversate ale acestora

Figura 6.12. exemplifică aceste concluzii doar pentru o bilă dintr-un test, dar acestea sunt susținute de datele din Tabelele 6.2 și 6.3.

Analizând datele din tabelele 6.2 și 6.3, se observă că pentru toate măsurătorile, St este mai mare decât Rt , ceea ce înseamnă că valorile maxime nu au fost găsite pe axa elipsei perpendiculară pe direcția de alunecare. Acest lucru este logic pentru că într-un contact circular sau aproape circular, presiunea maximă în contact este spre ieșirea din contact [Dowson, 1977], [Cretu, 2014], [Stachowiak, 2005]. Deci, un studiu 3D va include și zona de maximă presiune a contactului care, foarte probabil va afecta, local, în mai mare măsură, calitatea texturii suprafeței.

Pentru câteva regimuri de testare ($F = 100$ N, $v = 0,38$ m/s), ($F = 100$ N, $v = 0,53$ m/s), ($F = 200$ N, $v = 0,69$ m/s), s-au obținut valori mai mici decât cele obținute pe suprafețele inițiale ale bilelor, ceea ce presupune că regimul de testare acționează ca un regim de rodaj, îmbunătățind calitatea suprafeței.

6.6. Influența concentrației aditivului și regimului de testare asupra parametrilor de amplitudine

În graficele următoare, concentrația nulă corespunde uleiului de soia neaditivat.

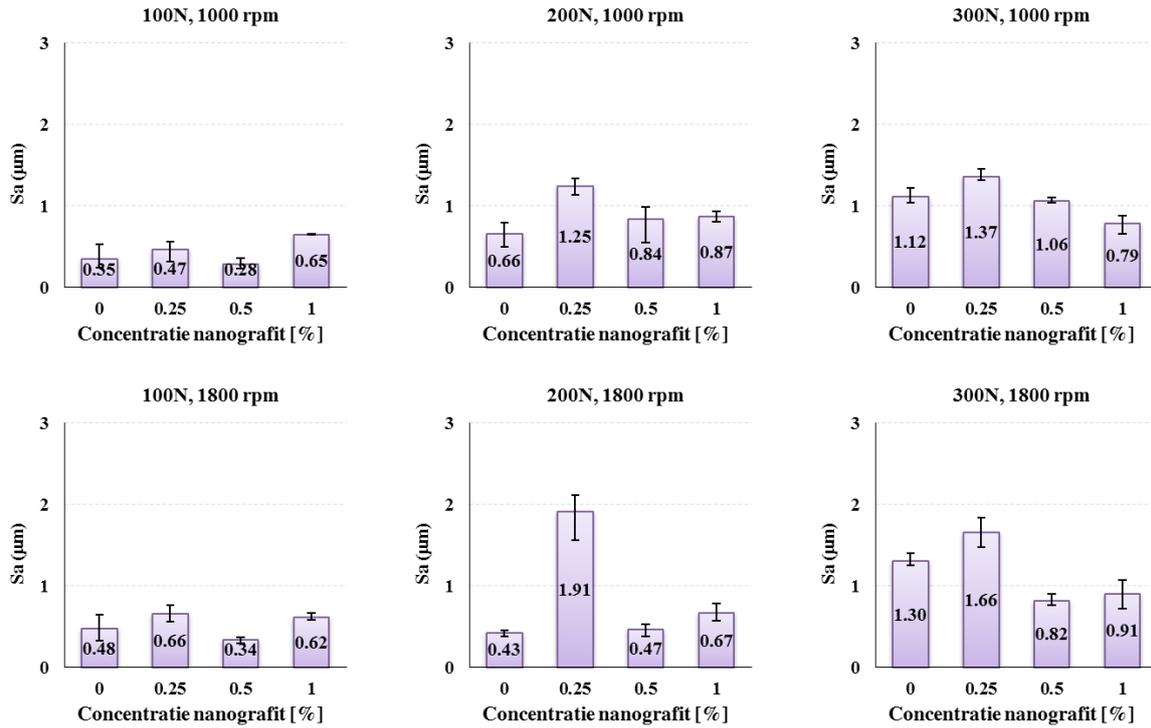


Fig. 6.13 Influenta concentratiei asupra Sa

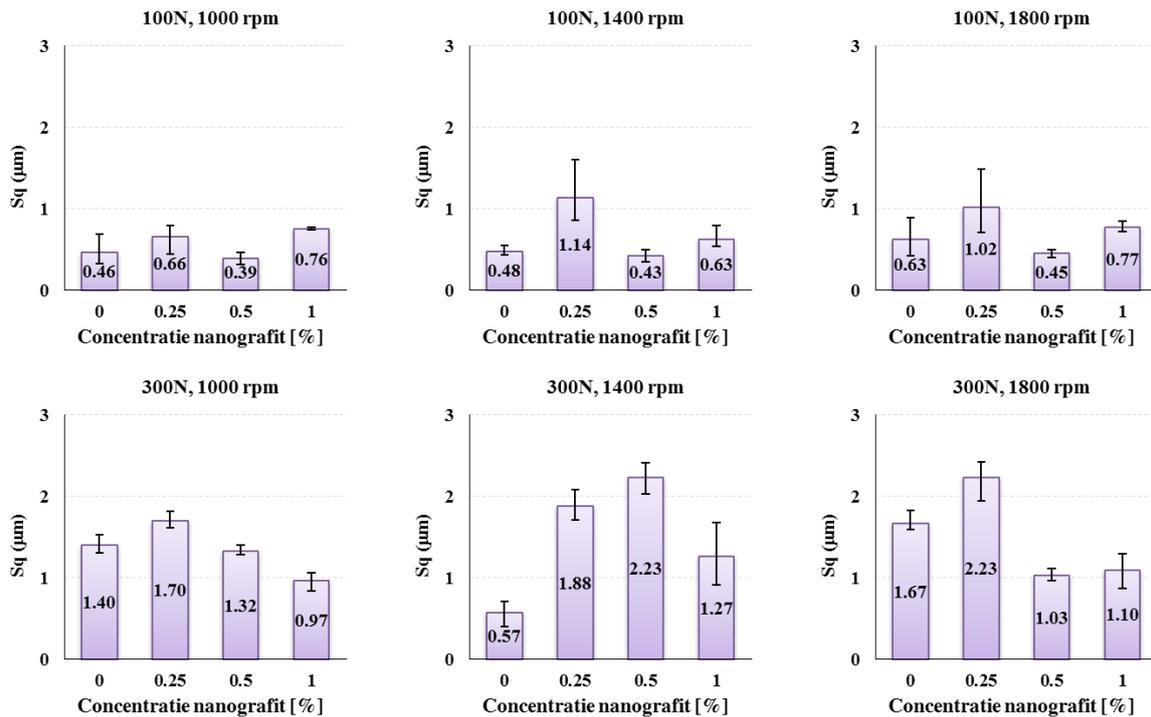


Fig. 6.14 Influenta concentratiei asupra Sq

Pentru concentrația de 0,25% grafit, valoarea Sa este cea mai mare, cu excepția $F = 300 \text{ N}$ și $v = 0,69 \text{ m/s}$. Concluzia este că o concentrație mică de nanoaditiv nu este benefică să păstreze parametrii de amplitudine la valori mici. Pentru cea mai mare concentrație (1% grafit) Sa s-a micșorat, dar nu sub valoarea obținută pe urmele cu ulei de soia neaditivat.

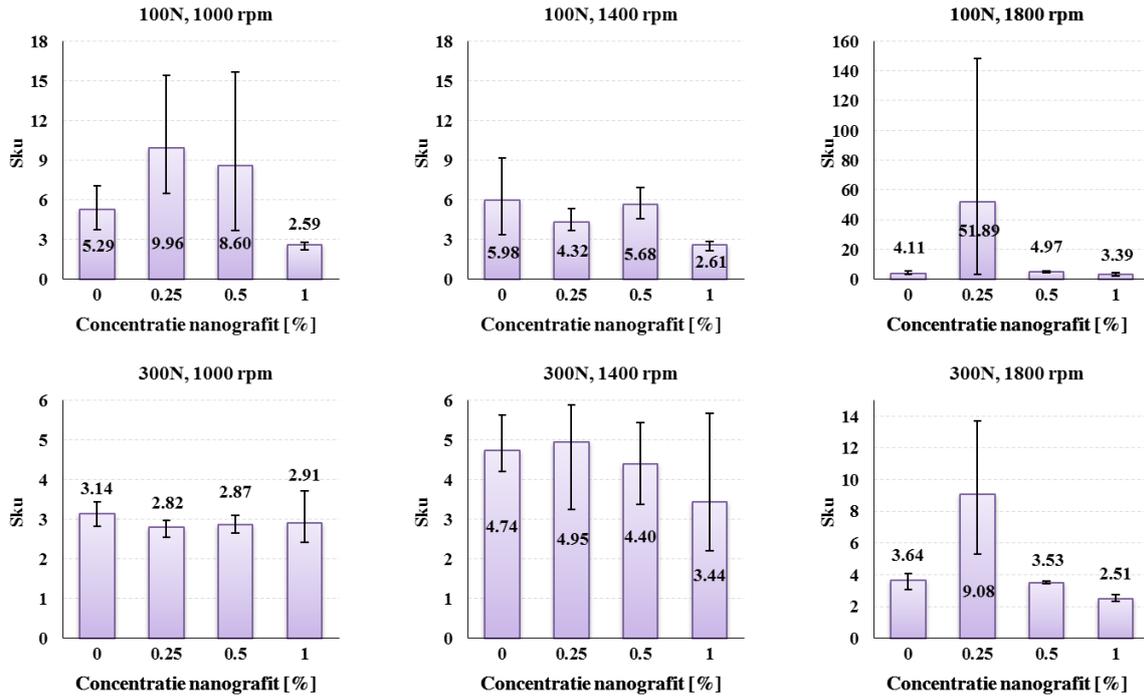


Fig. 6.15 Influența concentrației asupra Sku

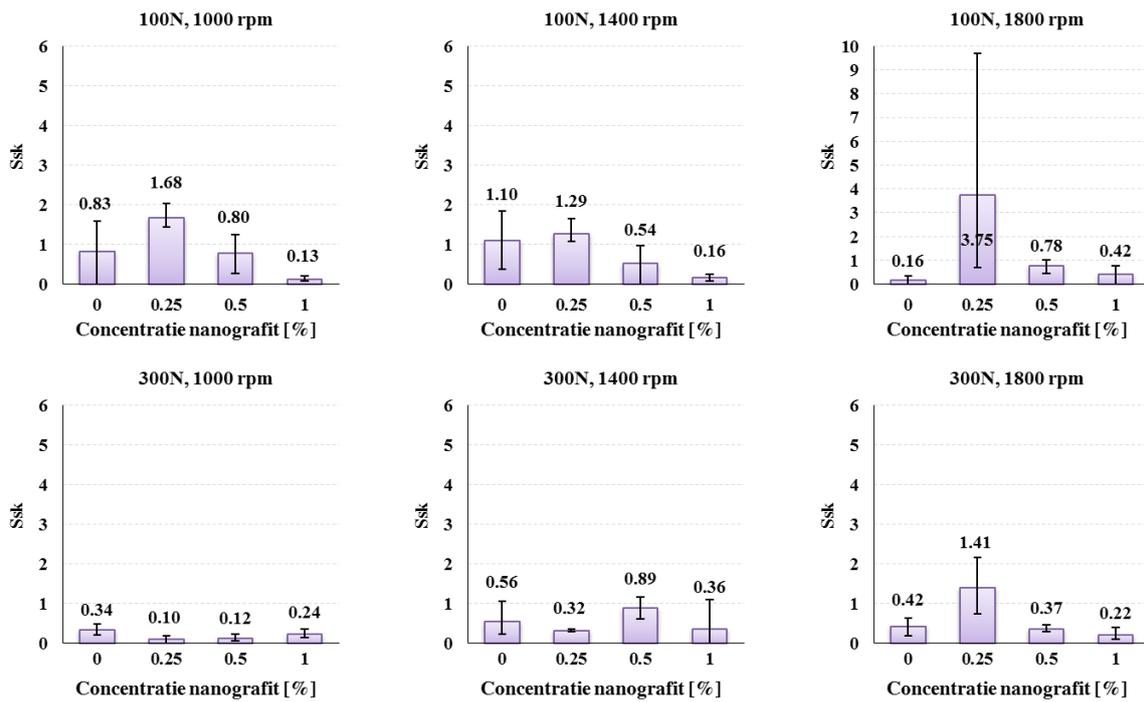


Fig. 6.16. Influența concentrației asupra Ssk

La aceste suprafețe uzate, dependența de tip $Sq = a$. Sa nu se poate observa, fapt exemplificat prin alura diferită a graficelor pentru Sa și Sq la regimurile ($F = 300\text{ N}$, $v = 0.53\text{ m/s}$), ($F = 200\text{ N}$, $v = 0.69\text{ m/s}$). Valorile medii pentru Sku sunt între 2,40 și 9,96 (cu două valori foarte mari 33,42 și 51,89), deci o suprafață rugoasă, cu vârfuri înalte și înguste, tipice suprafețelor cu uzură abrazivă, Ssk fiind cuprins între 0 (câteva valori negative aproape de zero) și 3,75.

Capitolul 6. Studiul parametric 2D și 3D al texturii suprafeței urmelor de uzură
pentru lubrifiere cu ulei de soia și nanograft

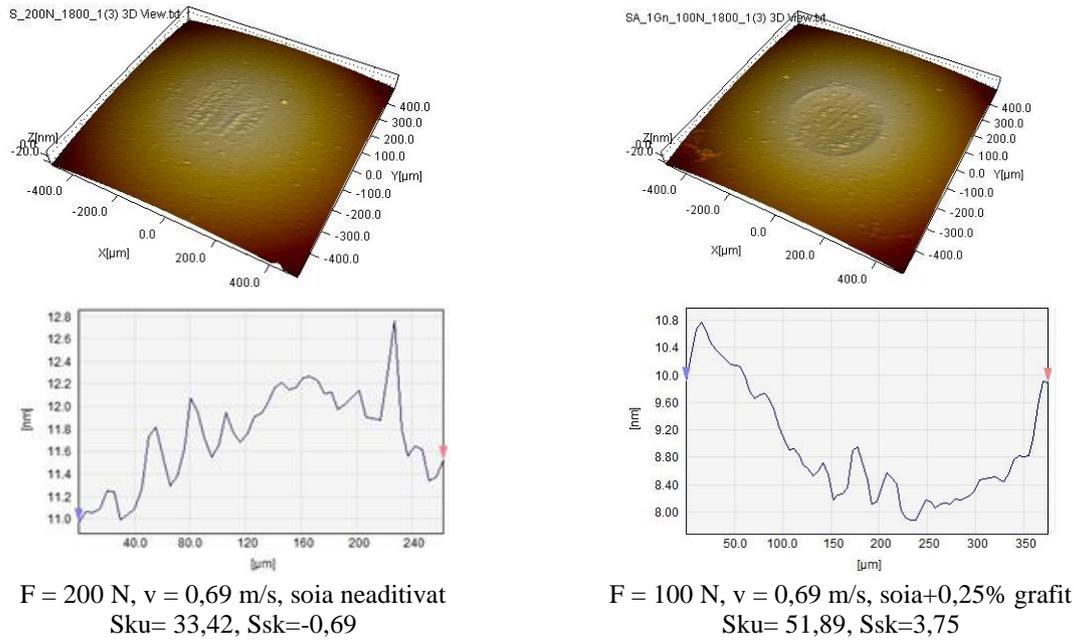


Fig. 6.17 Valori extreme pentru Sku

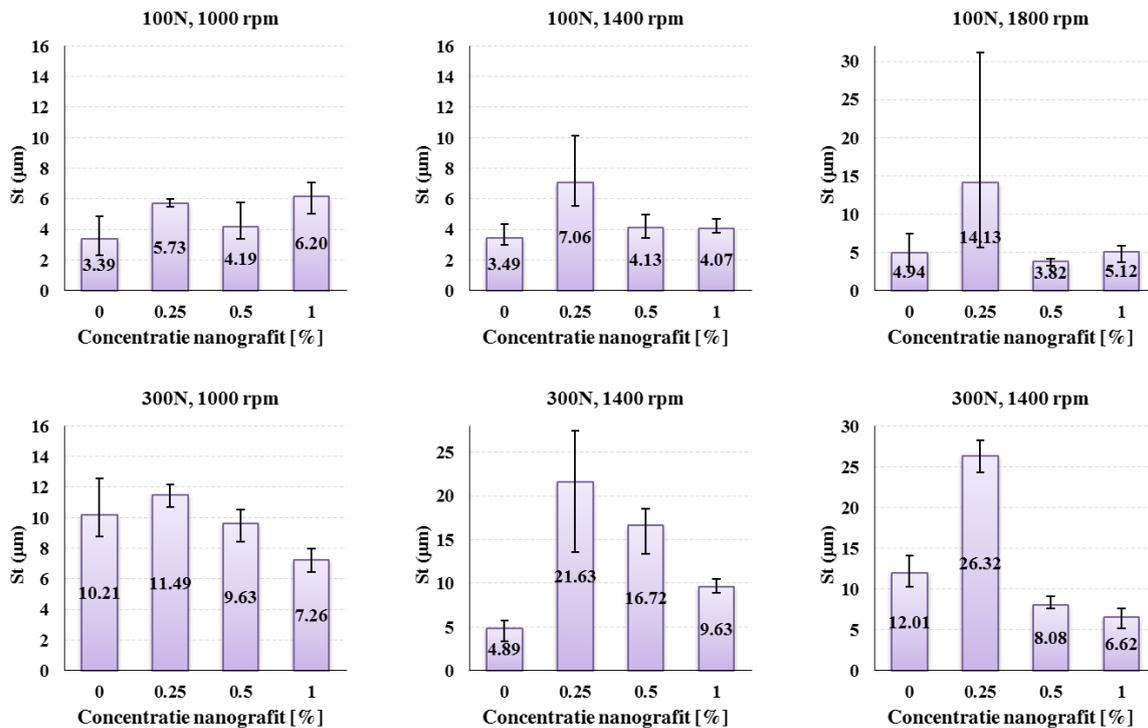


Fig. 6.18 Influența concentrației asupra St

Valorile cele mai mari ale St (Fig. 6.18) s-au obținut pentru lubrifianțul cu concentrația de 0,25% nanograft, ceea ce înseamnă că adaosul de aditiv într-o concentrație prea mică nu protejează suprafața. Este posibil ca să existe microzone în contact în care să fie aceste nanoparticule intermediare și care preiau o parte din sarcină dar când particulele se dispersează, contactul devine direct între asperități și procesele de frecare și uzură sunt mai intense decât în cazul uleiului fără aditivi.

6.7. Influența concentrației și regimului de testare asupra parametrilor funcționali

În Figurile 6.19 și 6.20 sunt date curbele Abbott-Firestone 3D și sub fiecare curbă este urma de uzură, așa cum a fost obținută la microscopul optic.

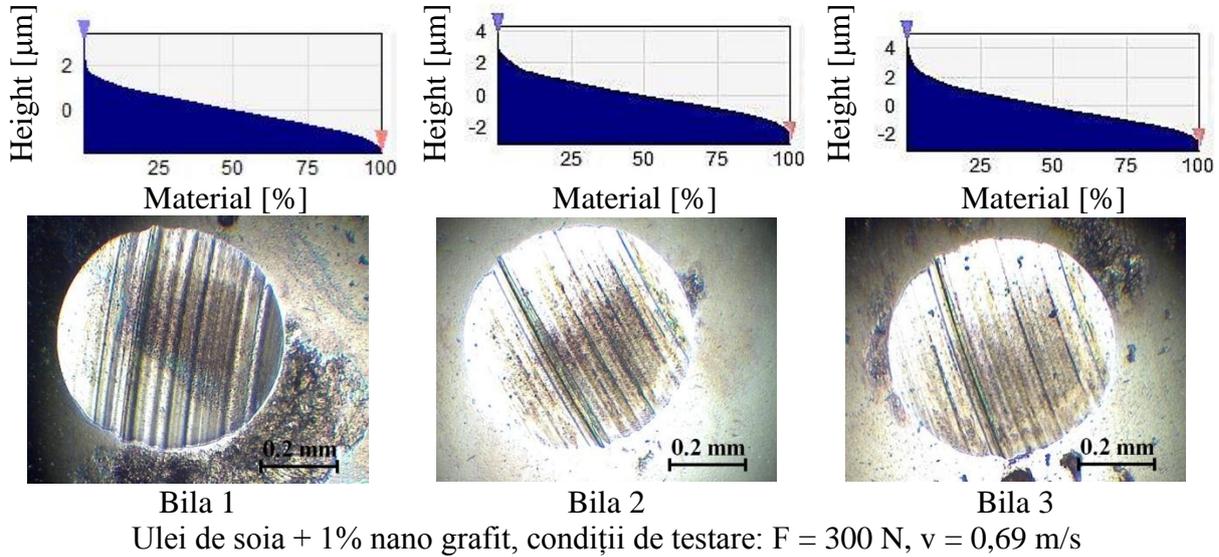


Fig. 6.19. Curbe Abbott-Firestone tipice (3D)

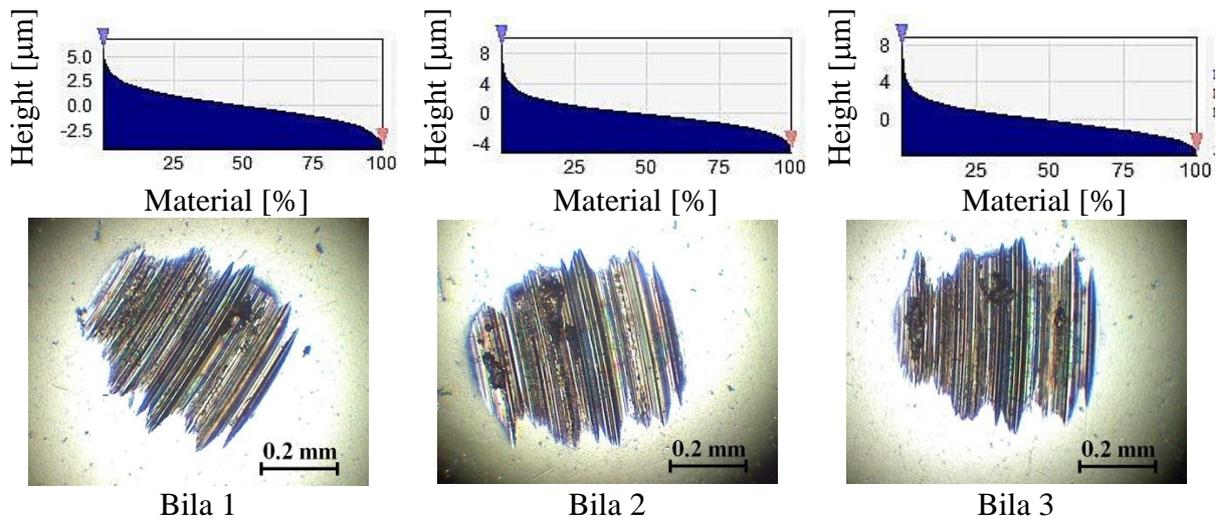


Fig. 6.20 Ulei de soia, condiții de testare: $F = 300 \text{ N}$, $v = 0,69 \text{ m/s}$

O modificare semnificativă a lui S_{vk} se observă pentru concentrația mică de grafit (0,25%), pentru sarcinile de 200 N și 300 N la vitezele mai mari $v = 0,53 \text{ m/s}$ și $v = 0,69 \text{ m/s}$ (Fig. 6.21).

Acolo unde S_{pk} este mai mic decât S_{pk} a suprafeței inițiale, restul valorilor S_k și S_{vk} fiind similare cu cele ale suprafeței inițiale, se estimează că a avut loc o uzură abrazivă tip rodaj, adică au fost nivelate doar vârfurile asperităților fără a se deteriora prin uzură întreg profilul.

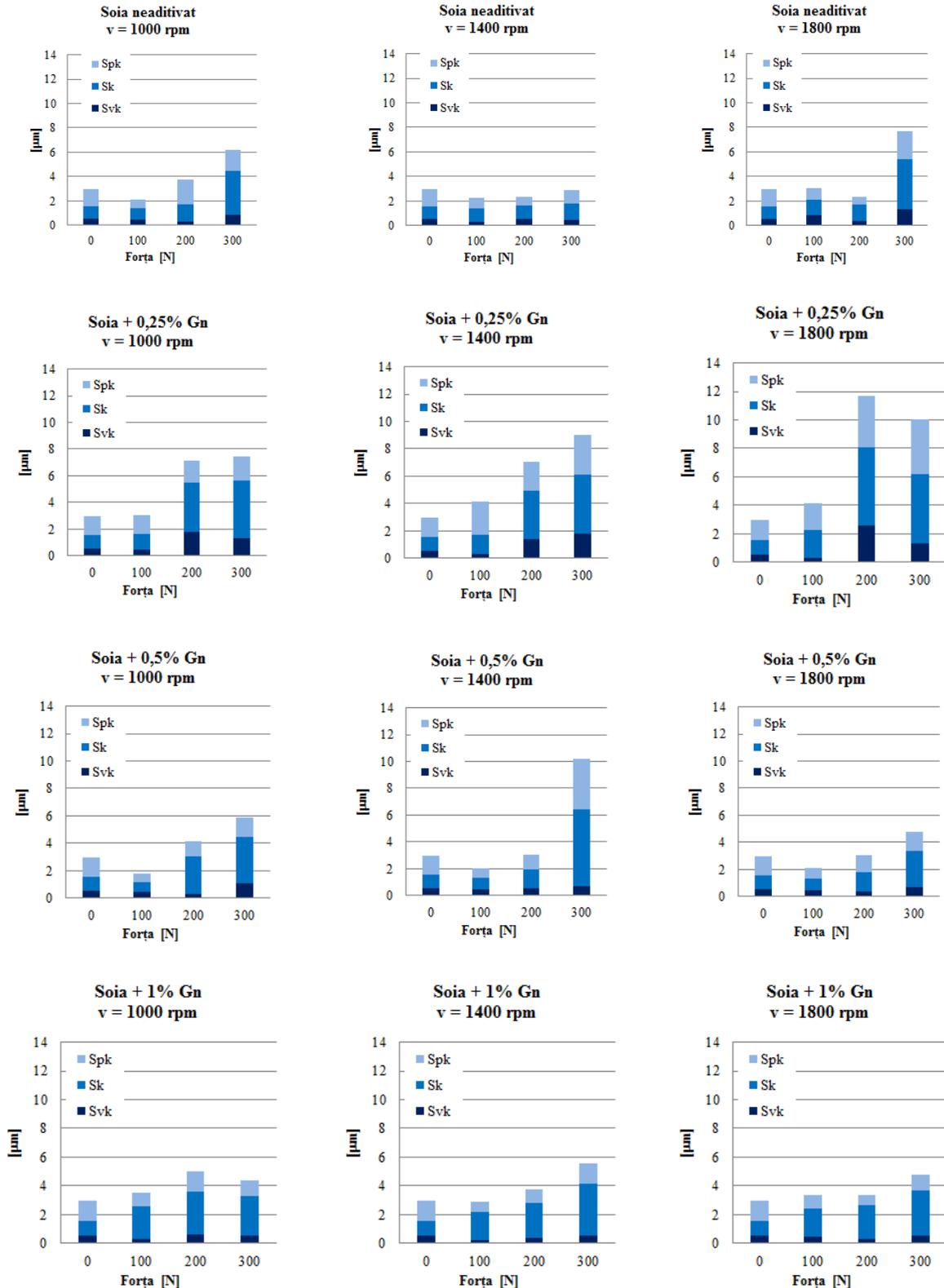


Fig. 6.21. Suma parametrilor funcționali (Svk+Sk+Spk) în funcție de concentrație, sarcină și viteză (0 reprezintă suprafața inițială, neuzată, a bilei)

Dacă $(Spk+Sk+Svk)_{\text{inițial}} < (Spk+Sk+Svk)_{\text{uzat}}$, se poate imagina că uzura abrazivă a remodelat întreg profilul. Asemenea valori s-au obținut doar pentru uleiul de soia la $v = 0,53$

m/s și ($F = 100$ N, $v = 0,38$ m/s), pentru lubrifiantul cu 0,5% grafit, tot la regimuri ușoare ($F = 100$ N). La lubrifiantul cu 1%, în general, se păstrează suma parametrilor pentru regimuri ușoare și crește ușor pentru $F = 300$ N), ceea ce înseamnă că aditivul protejează suprafața printr-un proces de frecare cu al treilea corp.

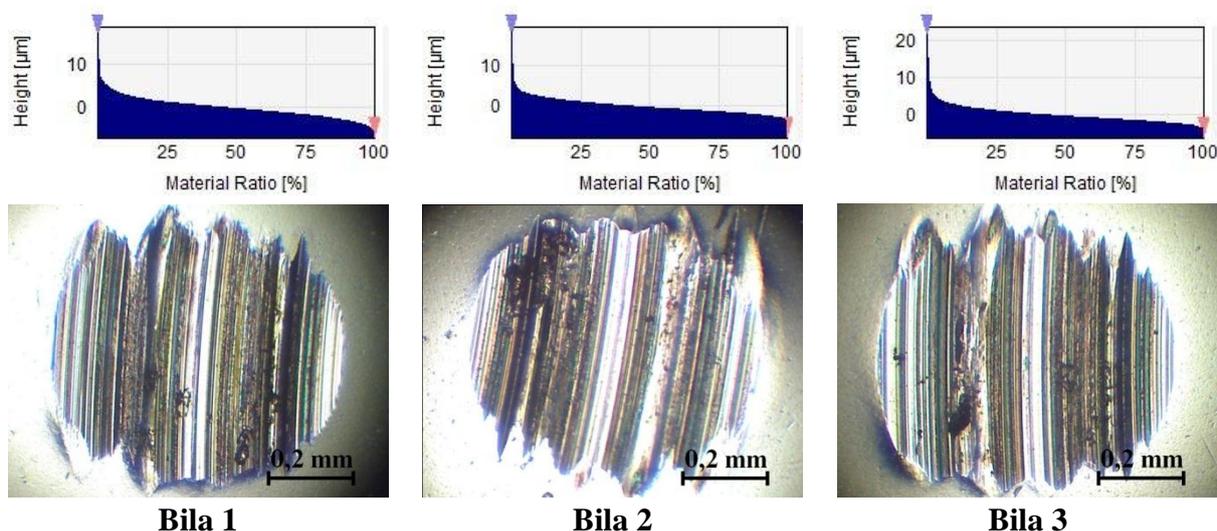


Fig. 6.22. Modificarea semnificativă a lui S_{vk}
Lubrifiant: soia + 0,25% nano grafit, $F = 300$ N, $v = 0,69$ m/s

Din graficele care prezintă parametrii funcționali în funcție de regimul de testare pentru lubrifiantul cu nanograft, se observă că cele mai mari valori s-au măsurat pe urmele cu concentrația cea mai mică de 0,25% (cu excepția unei valori mari asociate concentrației de 0,5% la $F=300$ N și $v=0,53$ m/s). Urmele de uzură sunt adânci, ascuțite și se observă smulgeri rezultate ca proces al uzurii adezive. Curbele Abbot-Firestone sunt foarte ascuțite în zona vârfului profilului, deși panta zonei de rezistență a profilului nu este substanțial modificată. Este tipic pentru un proces intens de uzură abrazivă.

Pentru lubrifiantul cu 1% grafit s-au obținut urme mai puțin zgâriate, repartiția materialului a rămas mai favorabilă susținerii sarcinii (vezi curbele Abbott din Fig. 6.19). Și valorile parametrilor funcționali sunt mai buni în sensul că au valori mai mici și repartiția materialului este mai bună (S_k este mai mare decât S_{pk} , ceea ce înseamnă că asperitățile nu sunt ascuțite și favorabile unei uzuri abrazive mai intense).

6.8. Hărți ale parametrilor de rugozitate

Se observă aceeași tendință pentru S_a și S_t (Fig. 6.23), deși un parametru este calculat față de linia de referință (S_a), iar celălalt reprezintă o valoare singulară (S_t).

Între 0,7...1% grafit în ulei de soia nu se generează valori mari ale S_t (nu apar prin frecare asperități foarte înalte, așa cum se observă pentru uleiul fără nanoaditiv și pentru concentrații mici ale aditivului, în special pentru $F = 200$ N și $F = 300$ N. Concluzia ar fi că la o concentrație mai mare, nanoaditivul începe să-și îndeplinească rolul de protecție al

suprafeței și de amortizare, reducând crearea de vârfuri izolate, dar înalte.

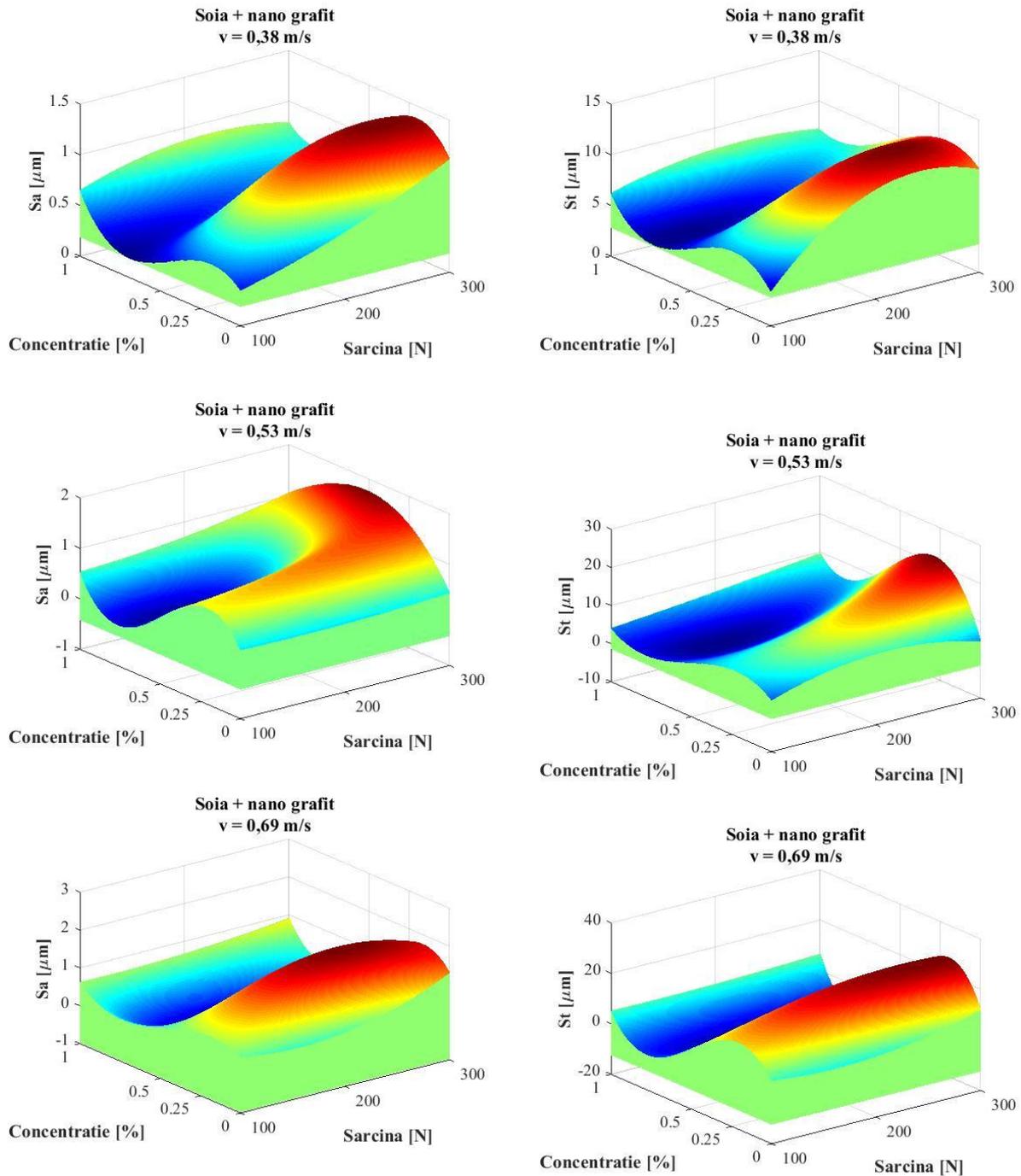


Fig. 6.23 Harți ale valorilor Sa și St pentru toate vitezele de alunecare testate

6.9. Concluzii

Evaluarea calității suprafețelor, uzate sau nu, cu ajutorul parametrilor 3D este mai aproape de realitate, cu cât pasul este mai fin și zona de investigație mai mare (sau rezultat al unei medii a 3-5 măsurători pe suprafața studiată), în cazul unei analize 3D.

În cazul suprafețelor uzate, interesează mult valorile pentru Ssk, Sku, Sz, Sp și Sv, pentru că vârfurile înalte afectează parametrii tribologici, mai ales în cazul compozitelor care

au particule cu dimensiuni apropiate cu pasul de măsurare sau/și cu o distribuție locală neuniformă a materialului de adaos.

S-a realizat un studiu comparativ între parametrii 2D și 3D pentru suprafețele urmelor de uzură obținute pe bile testate cu lubrifianți pe bază de ulei de soia aditivat cu nanograft, din care a rezultat că utilizarea setului de parametri 3D ales reflectă modificarea calității suprafeței, în condițiile de eșantionare ale metodologiei de investigație, propusă de autor.

S-a evaluat calitatea suprafețelor printr-un parametru adimensional, St/Sa , care reunește un parametru de mediere (Sa) și un parametru extrem (St), prin care se poate justifica de ce elemente singulare, cum ar fi asperitățile rare și foarte înalte, au o influență mare asupra comportării tribologice, mai ales pentru compozite cu elemente dure; valorile acestui parametru reflectă gradul de deteriorare a suprafeței.

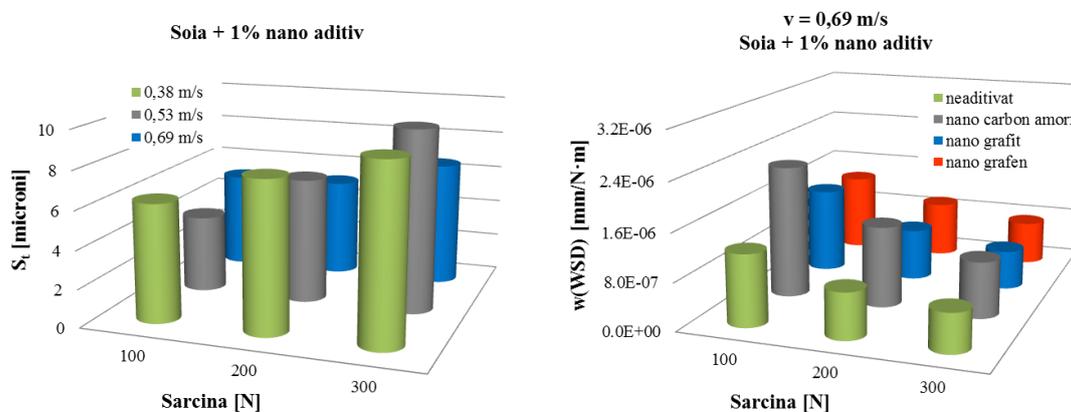


Fig. 6.25. Comparație între rata urmei de uzură și suprafața bilelor testate

În cazul studiat, pentru urmele de uzură obținute cu lubrifiant soia + nano grafit, pentru cele trei forțe și viteze testate, parametrii care descriu textura suprafețelor uzate nu sunt legați cu o proporționalitate directă de sarcină și viteză, cel puțin pentru intervalele studiate.

Analiza parametrului λ pentru testele efectuate

În procesul de evaluare a grosimii peliculei de lubrifiant s-a considerat că suprafețele de contact, lubrificate în regim elastohidrodinamic, sunt perfect netede. În practică, aceste suprafețe sunt caracterizate de rugozitate.

În funcție de înălțimea asperităților celor două suprafețe în contact, separarea suprafețelor printr-un film de lubrifiant, de grosime minimă h_0 , poate fi completă sau parțială [Gold, 2002], [Dowson, 1977], [Stachowiak, 2005], [Pascovici, 2001], [Olaru, 2002].

Astfel, pentru estimarea gradului de separare a celor două suprafețe în contact de către filmul de lubrifiant și, implicit, pentru evaluarea regimului de lubrifiere, se utilizează un parametru propus de Tallian,

$$\lambda = \frac{h_{\min}}{\sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2}} = \frac{h_{\min}}{1,15 \cdot \sqrt{Ra_1^2 + Ra_2^2}} \quad (6.18)$$

în care h_{\min} – grosimea minimă a peliculei de lubrifiant, [m]; R_{q1} , R_{q2} – abaterile medii

pătrățele ale înălțimilor rugozităților celor două suprafețe în contact, [μm] [Rîpă, 2004], [Stachowiak, 2005].

Se admite că pentru $\lambda < 1$, regimul de lubrifiere este mixt, pentru $1 \leq \lambda \leq 3$, regimul de lubrifiere este parțial EHD și dacă $\lambda > 3$, regimul de lubrifiere este cu film complet de lubrifiant [Stachowiak, 2005], [Pascovici, 2001], [Olaru, 2002].

Se mai observă că toate valorile teoretice ale grosimii minime a peliculei de lubrifiant sunt comparabile cu valoarea rugozității măsurate a bilelor în contact ($S_a = 0,4 \mu\text{m}$ și $R_a = 0,12 \mu\text{m}$, Tabelul 6.4), pentru toți lubrifianții analizați și pentru toate domeniile de turații și sarcini axiale considerate. Din acest motiv, toate valorile calculate ale parametrului de ungere λ sunt cuprinse între 0,64 și 0,041, rezultând că regimul de lubrifiere este mixt sau în cel mai bun caz un regim limită datorat naturii uleiului de soia.

Tabelul 6.4. Valori maxime și minime pentru λ pentru domeniul de parametri testați

	lubrifiantul	condiții de testare	h_{min}	$\lambda(R_a)$
20°C	soia +1% carbon	F=100 N, v=0,69 m/s	$4,19 \times 10^{-8}$ m	0,64
	soia+1% grafit	F=300 N, v=0,38 m/s	$1,8 \times 10^{-8}$ m	0,277
45°C	soia soia + 0,5 carbon soia + 1% carbon	F=100 N, v=0,69 m/s	$1,9 \times 10^{-8}$ m	0,292
	soia+0,25% grafit soia+1% grafit	F=300 N, v=0,38 m/s	$0,27 \times 10^{-8}$ m	0,041

Dacă se introduce S_a în calculul parametrului $\lambda(S_a)$, valorile caracteristice regimurilor de lucru se modifică. Ținând cont de comparația făcută între măsurătorile 2D și 3D și că în marea majoritate a lor, $S_a \approx 3R_a$, se poate propune o nouă evaluare a regimului de lucru pe baza parametrului 3D, S_a , conform tabelului de mai jos.

Tabelul 6.5.

	R_a	S_a (orientativ)
regim mixt	$\lambda < 1$	$\lambda < 0,3$
regim limită și mixt	$1 \leq \lambda \leq 3$	$0,3 \leq \lambda \leq 1$
regim cu peliculă (EHD)	$\lambda > 3$	$\lambda > 1$

Deoarece $\lambda < 1$, regimul este **mixt**, pentru toți lubrifianții considerați, ceea ce înseamnă că suprafețele vin în contact, apar deformații la nivelul asperităților și se dezvoltă procese de uzură abrazivă.

Concluzii pe baza evaluării regimului teoretic de lubrifiere și a parametrului λ

S-a calculat parametrul de ungere λ , pentru toți lubrifianții testați și pentru toate domeniile de turații, încărcări axiale și vâscozități dinamice considerate. Toate valorile obținute au fost mai mici decât 1, regimul de lubrifiere fiind limită.

Analizând caracteristicile tribologice ale uleiului de soia și lubrifianților aditivi cu nanogرافit, determinate prin testare pe mașina patru bile, se observă că cel mai bun comportament tribologic îl are uleiul de soia și lubrifianțul soia + 1% grafit.

În Capitolul 2 s-a calculat grosimea minimă teoretică a filmului de lubrifianț (pentru regimul de lubrifiere determinat) pentru toți lubrifianții testați și pentru toate domeniile de turații, încărcări axiale și vâscozități dinamice considerate. Valorile obținute ale grosimilor filmului de lubrifianț, pentru cei patru lubrifianți, sunt foarte apropiate și comparabile cu valoarea rugozității Ra a suprafețelor în contact.

Suprafețele uzate trebuie caracterizate printr-un set de parametri.

Datorită echipamentului performant de măsurare (profilometer Laser NANOFOCUS μ SCAN) și a soft-ului dedicat, s-a efectuat o analiză pentru întreaga suprafață a urmelor de uzură de pe bilele testate cu ulei de soia + grafit cu scopul de a evalua influența regimului de testare și a concentrației nanoaditivului.

Acest studiu este o continuare a celui prezentat la conferința internațională de tribologie RoTrib 2016, sub titlul Evaluating lubricating capacity of vegetal oils using Abbott-Firestone curve, în care s-a făcut pentru prima dată în literatura de specialitate un calcul al parametrilor de rugozitate pe toată suprafața urmei de pe o bilă dintr-un test pe mașina cu patru bile.

Capitolul 7

Concluzii și contribuții personale

7.1. Concluzii finale

Lubrifiantii biodegradabili pe bază de uleiuri vegetale prezintă un interes deosebit datorită unor avantaje preponderent economice față de lubrifiantii biodegradabili bazați pe poliglicoli sau uleiuri esterice sintetice.

Atât sursa relativ inepuizabilă, cât și nontoxicitatea și biodegradabilitatea rapidă a uleiurilor vegetale, sunt principalele avantaje ale acestora.

Cercetările din prezenta lucrare de doctorat s-au orientat spre studiul reologic, tribologic și comportarea la inflamabilitate pe suprafețe calde a patru uleiuri vegetale, potențiale materii prime pentru lubrifianti ecologici și anume: soia, rapiță, porumb și măslina, comparativ cu un ulei mineral hidraulic.

Studiul a evidențiat că evaluarea unui lubrifiant, mai ales aditivat trebuie făcută după mai multe criterii. În această lucrare au fost studiate două comportări intercon condiționate: comportarea tribologică și comportarea reologică.

Comportarea reologică s-a analizat pentru cele trei clase de lubrifianti nanoaditivați și pentru uleiul de soia neaditivat.

Autorul a determinat dependența vâscozității dinamice de viteza de forfecare și temperatură și a modelat după legea puterii datele experimentale obținute. Acest model aproximează cel mai bine dependența vâscozității dinamice de viteza de forfecare și temperatură.

Autorul a formulat un model matematic, tot după legea puterii, care să introducă și concentrația de nanoaditiv în relație

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{a(t-t_0)} \cdot e^{b \cdot c}$$

în care în care η_0 este vâscozitatea dinamică la temperatura t_0 , considerată temperatură de referință. a este coeficientul de dependență a vâscozității dinamice de temperatură (fiind o constantă de material), c este concentrația aditivului, în procente masice iar b este o constantă dependentă de natura aditivului.

Analizând valorile constantelor de material, așa cum le-a obținut autorul, se constată că dependența de concentrație este slabă, pentru acești aditivi modificatori ai frecării și uzurii. Nanocarbonul nu a modificat vâscozitatea dar ceilalți doi au coborât curba de vâscozitate-temperatură, indiferent de concentrație.

A constatat că nanoaditivii testați pot fi grupați în două categorii în funcție de influența naturii lor:

- aditivul care nu a modificat semnificativ vâscozitatea uleiului de soia și curba tensiune de forfecare - viteză de forfecare, nanocarbonul,
- aditivii care au redus vâscozitatea dinamică pe intervalul de temperatură studiat: grafitul și grafenul, acești aditivi deplasând în jos curbele de variație a vâscozității dinamice cu temperatura.

Această scădere a vâscozității indusă de acești nanoaditivi a dus la o comportare tribologică particulară.

Toți lubrifianții nanoaditivi au o tixotropie accentuată după o anumită valoare a vitezei de forfecare, $600\text{...}700\text{ s}^{-1}$ și până la 2000 s^{-1} , valoarea extremă pentru care s-au făcut determinări. Între 100 s^{-1} și $600\text{...}700\text{ s}^{-1}$, histerezisul de încărcare-descărcare nu este semnificativ, dependența tensiunii cu viteza de forfecare fiind aproape liniară, caracteristic fluidelor mai apropiate de comportarea newtoniană.

Modelarea dependenței tensiune de forfecare - viteză de deformare după legea puterii are un coeficient de corelație mic din cauza buclei de histerezis. Dacă se ia în considerare doar curba de încărcare, dependența are o tendință apropiată de cea liniară.

Comportarea tribologică a celor trei clase de lubrifianți și a uleiului de soia neaditivat s-a analizat utilizând tribotesterul cu patru bile.

Analizând caracteristicile tribologice (coeficient de frecare, urmă de uzură, rată de uzură) determinate prin testare pe mașina cu patru bile, se observă că cel mai bun comportament tribologic îl are lubrifianțul cu nano grafit și cel cu nano carbon, în concentrație de 1.0% wt. Modificarea comportării tribologice cu acest tip de aditiv nu este semnificativă, cel puțin pe intervalul de parametri studiați pentru viteză, sarcină, concentrație, dar din hărțile parametrilor tribologici se observă tendința lubrifianților nanoaditivi de a se comporta mai bine la regimuri mai severe.

Din punct de vedere tribologic, uleiul de soia degumat, poate fi folosite ca materii prime de bază ale unor lubrifianți biodegradabili, urmând a fi continuată cercetarea pentru problematica stabilității la oxidare.

7.2. Contribuții personale

În literatura studiată au fost analizate uleiuri vegetale dar rezultatele raportate pentru uleiurile neaditivate sau aditivate sunt încă neconcludente iar aplicațiile acestor uleiuri se bazează mai mult pe inerția pieței sau pe experiența practică a utilizatorilor.

Luând în considerare că scopul acestui studiu de cercetare a fost evaluarea, din punct de vedere tribologic și reologic, a influenței nanoaditivilor pe bază de carbon (carbon amorf, grafit și grafen) în uleiul de soia degumat, autorul a realizat următoarele.

- Studiarea analitică a unei documentații recente privind uleiurile vegetale, neaditivate și aditivate, pentru aplicații de lubrifiere.
- Identificarea regimurilor de lubrifiere și determinarea grosimii minime a filmului de lubrifianț pentru lubrifianții studiați pentru a stabili regimuri de testare și pentru a explica valorile experimentale obținute.
- elaborarea unei metodologii proprii de evaluare a lubrifianților pe bază de uleiuri vegetale printr-un set de teste tribologice și reologice.
- formularea la nivel de laborator a lubrifianților pentru asigurarea dispersiei nanoaditivilor.
- un studiu reologic asupra lubrifianților formulați
 - Determinarea experimentală a dependenței vâscozității de viteza de forfecare pentru lubrifianții formulați și testați, modelarea acestei dependențe prin funcții de putere,

- Stabilirea dependenței vâscozității dinamice de temperatură pentru lubrifianții formulați și modelarea acestei dependențe cu ajutorul ecuației Reynolds.
- un studiu tribologic complex asupra lubrifianților formulați prin
 - planul de teste realizat (patru variabile: natura aditivului, concentrația lui, viteza și sarcina), asigurând prin dublarea testelor la aceiași parametri o repetabilitate bună,
 - determinarea parametrilor tribologici (COF, WSD și w(WSD))
 - interpretarea informației din datele experimentale în vederea determinării influenței aditivării uleiului de soia
 - realizarea hărților variației COF, w(WSD) și utilizarea lor pentru evaluarea comportării tribologice
 - o investigație nedistructivă pentru evaluarea texturii suprafețelor uzate pe toată urma de uzură, utilizând a parametrilor 3D ai texturii suprafeței în funcție de concentrație și sarcină. Din literatura studiată, autorul a observat că evaluarea texturii suprafețelor uzate este rară și tunci când este făcută se bazează pe un singur parametru, de obicei Ra, dar care nu descrie suficient de bine natura suprafețelor uzate. În studiu realizat, autorul a folosit un set de parametri, parametri de amplitudine și parametri funcționali pentru a caracteriza suprafețele uzate. A studiat curbele de distribuție de material (abbott-Firestone) pe profilul uzat și a observat că la concentrații mici calitatea suprafeței este mai rea comparativ cu suprafețele uzate când s-a folosit lubrifianțul soia +1% nanografite,
- interpretarea datelor și diseminare prin articole științifice publicate și susținute la conferințe internaționale,
 - din punct de vedere al competențelor în cercetare, pe durata elaborării tezei, autorul a învățat să utilizeze soft-uri necesare gestionării datelor experimentale: MathLab, SPIPTM, Version 6.7.2 (2017), Excel, CurveExpert, soft-ul dedicat al mașinii cu patru bile, soft-ul care deservește microscopul NeoPhot2, soft-ul profilometrului NanoFocus AG μScan®, soft-ul dedicat vâscozimetruului Brookfield CAP 2000+),
 - calibrarea unui sistem de monitorizare în timp real a forței de frecare pe mașina cu 4 bile.

Dirrecții de cercetare ulterioare

Pe baza rezultatelor obținute, cercetarea se poate continua pe următoarele direcții:

- extinderea domeniilor de testare pentru sarcină și viteză,
- studiul la gripare a influenței nanoditivilor, deoarece pe hărțile de uzură și COF s-au observat o tendință de reducere a influenței sarcinii pentru lubrifianții nanoactivați iar la sarcini mari, este probabil ca aditivarea să deplaseze spre dreapta și să reducă panta curbei (sarcină - WSD),
- utilizarea și altor metode de investigație pentru a explica comportarea reologică și tribologică particulară a acestor lubrifianți
- aditivarea complexă a uleiului de soia (prin testarea unui set de aditivi care să includă și modificatori ai vâscozității și inhibitori de oxidare).

Bibliografie

1. Abdullah, M. I. H.C., bin Abdollah, M. F. (2016). Tamaldin N., Amiruddin, H., Nuri, N. R. M., Effect of hexagonal boron nitride nanoparticles as an additive on the extreme pressure properties of engine oil. *Industrial Lubrication and Tribology*, 68(4), pp. 441-445.
2. Adhvaryu, A., Erhan S. Z., Perez J. M. (2004). Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants, *Wear*, 257 (3-4), pp. 359–367.
3. Akbulut, M. (2012). Nanoparticle-Based Lubrication Systems, *Journal of Powder Metallurgy and Mining*, 1, p. 101.
4. Alves, S. M. A, Barros, B. S., Trajano, M. F., Ribeiro, K. S. B., Moura, E. (2013). Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions, *Tribology International*, 65, pp. 28–36.
5. Bakunin, V. N., Suslov, A. Yu., Kuzmina, G. N. Parenago O.P. (2004). Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components – a review, *Journal of Nanoparticle Research*, 6, pp. 273–284.
6. Berman, D., Erdemir A., Zinovev, A.V., Sumant A. V. (2015). Nanoscale friction properties of graphene and graphene oxide, *Diamond & Related Materials*, 54, pp. 91–96.
7. Berman, D., Erdemir, A., Sumant A. V. (2013). Few layer graphene to reduce wear and friction, on sliding steel surfaces, *Carbon*, 54, pp. 454–459.
8. Biresaw G., Bantchev G. (2008). Effect of chemical structure on film-forming properties of seed oils. *Journal of Synthetic Lubrication*, 25, pp. 159–83.
9. Biresaw, G., Mittal, K. L. (2008). *Surfactants in tribology*, CRC Press, Francis & Taylor Group.
10. Biresaw, G., Bantchev, G. B. (2013). Pressure viscosity coefficient of vegetable oils. *Tribology Letters*, 49, pp. 501-512.
11. Blateyron, F., (2008). 3D parameters and new filtration techniques. www.digitalsurf.fr/pressreleases/2008-06-unm-prize.pdf.
12. Blunt, L., Jiang, X. (2003). *Advanced techniques for assessment surface topography*, London, Butterworth-Heinemann.
13. Botan, M., Pirvu, C., Georgescu, C., Deleanu L. (2013). Influence of Feed Speed on Surface Quality of Several Building Stones, paper 777, *Proceedings from 5th World Tribology Congress (WTC 2013)*, p. 1958, Torino, Italy, 8-13 September 2013, Curran Associates, Inc.
14. Bowden, F.P., Tabor, D., (1956). *Friction and Lubrication*, London, Methuen.
15. Brodnjak-Voncina, D., Kodba, Z. C., Novic, M. (2005). Multivariate data analysis in classification of vegetable oils characterized by the content of fatty acids, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 75, pp. 31-43.
16. Cameron, A., (1983). *Basic Lubrication Theory*, Third Edition, Ellis Horwood Ltd.
17. Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari A., Baltanas M. (2010). Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresource Technology*, 101, pp. 245-254.
18. Cazamir D. (2017). Studiul influenței aditivării uleiului de rapiță cu dioxid de titan (TiO₂), disertație, Universitatea Dunarea de Jos, Galați, 2017.
19. Cermak, S. C., Biresaw, G., Isbell, T. A., Evangelista, R. L., Vaughn, S. F., Murray, R. (2013) New crop oils—Properties as potential lubricants. *Industrial Crops and Products*, 44, pp. 232–239.
20. Chang, L., Friedrich, K. (2010). Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of short fiber-reinforced polymer composites: a critical discussion of wear mechanisms, *Tribology International*, 43, pp. 2355–2364.
21. Cheenkachorn, K. (2013). A study of wear properties of different soybean oils, The Mediterranean Green Energy Forum 2013, MGEF-13, *Energy Procedia*, 42, pp. 633-639.
22. Chinas-Castillo, F., Spikes, H. (2003) Mechanism of action of colloidal solid dispersions, *Journal of Tribology*, pp. 125-552.
23. Cotell, C.M., Sprague, J.A., Smidt, F. A. Jr. (2002). *ASM Handbook volume 5 – Surface Engineering*, ASM International, USA.
24. Crețu, S. (2014). Four balls test on steel balls versus balls with phosphate treatment.
25. Cristea, G. C., Dima, C., Georgescu, C., Dima, D., Solea, L., Deleanu, L. (2017). Evaluating lubrication

- capability of soybean oil with nano carbon additive, *15th International Conference on Tribology*, Kragujevac, Serbia, 17 – 19 May 2017.
26. Cristea, G. C., Dima, C., Dima, D., Georgescu, C., Deleanu, L. (2017). Nano graphite as additive in soybean oil, *MATE C Web Conf.*, vol. 112, *21st Innovative Manufacturing Engineering & Energy International Conference – IManE&E 2017*, <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711204023>, 2017,
 27. Czichos, H., Saito, T., Smith, L. (2006). *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Berlin, Springer Science-Business Media.
 28. Czichos, H. (1978). *Tribology – A system approach to the science and technology of friction, lubrication and wear*, New-York, Elsevier Scientific Publishing Company.
 29. D'Agostino, V. (2002). *Fondamenti di tribologia*, vol. I, CUEN, Napoli.
 30. Deleanu, L., Cantaragiu, A., Bîrsan, I. G., Podaru, G., Georgescu, C. (2011). Evaluation of the spread range of 3D parameters for coated surfaces. *Tribology in Industry*, 33(2), pp. 72-78.
 31. Demirbas, A. (2009). Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, *Applied Energy*, 86, pp. S108-S117, 2009.
 32. Dong W.P., Sullivan P.J., Stout K. J. (1994). Comprehensive study of parameters for characterising three-dimensional surface topography. III: Parameters for characterising amplitude and some functional properties, *Wear*, 178(1-2), pp. 29-43.
 33. Dowson D., Higginson G., R. (1977). *elasto-hydrodynamic lubrication*, Oxford, Pergamon Press.
 34. Erhan, S. Z., Sharma B. K., Perez, J. M. (2006). Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants, *Industrial Crops and Products*, 24, pp. 292–299
 35. Erhan, S.Z. (2005). *Industrial Uses of Vegetable Oils*, Peoria, Illinois, AOCS Press,.
 36. Eswaraiah, V., Sankaranarayanan, V., Ramaprabhu, S. (2011). Graphene-based engine oil nanofluids for tribological applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 3(11), pp. 4221-4227.
 37. Fang J. H. et al., "Friction and Wear Performances of Magnesium Alloy against Steel under Lubrication of Soybean Oil with S-Containing Additive", *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 538, pp. 19-23, 2014
 38. Fernandez, I., Ortiz, A., Delgado, F., Renedo, C., Perez, S. (2013). Comparative evaluation of alternative fluids for power transformers, *Electric Power Systems Research*, 98, pp. 58-69.
 39. Fessenbecker, A., Roehrs, I. Pagnoglou, R. (1996). Additives for environmentally acceptable lubricants, *NLGI Spokesman*, 60(6), pp. 9-25.
 40. Fox, N. J., Stachowiak, G. W. (2007). Vegetable oil-based lubricants - A review of oxidation, *Tribology International*, 40, pp. 1035-1046,.
 41. Frêne, J., Nicolas, D., Deguerce, B., Berthe, D., Godet, M. (1990). *Lubrification hydrodynamique. Paliers et butées*, Paris, Edition Eyrolles.
 42. Friedrich, K., Schlarb A. K. (2008). *Tribology of polymeric nanocomposites – friction and wear of bulk materials and coatings*, Tribology and Interface Engineering Series, 55, Part I: Bulk Composites with Spherical Nanoparticles, Amsterdam, Elsevier, pp. 17-148.
 43. Georgescu, C., Cristea, G. C., Dima, C., Deleanu, L. (2017). Evaluating lubricating capacity of vegetal oils using AbbottFirestone curve, 13th International Conference on Tribology, *ROTRIB'16 IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 174 012057, <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/174/1/012057/pdf>
 44. Georgescu, C., Solea L. C., Cristea G.C., Deleanu L. (2015). On the lubrication capability of rapeseed oil, paper 5533, *Recent Advances in Mechanics and Materials in Design, M2D'2015*, 26-30 July 2015, Ponta Delgada, Azores, Portugal.
 45. Georgescu, C., (2012). *Stratul superficial în procesele de frezare și uzură ale unor materiale compozite cu matrice de polibutilentereftalat*, teză de doctorat, Universitatea “Dunărea de Jos”. Galați.
 46. Georgescu, C. (2015). *Utilizarea uleiurilor vegetale pentru obținerea lubrifiantilor ecologici, raport postdoctorat*, Universitatea “Dunărea de Jos”. Galați.
 47. Gold, P.W. (2002). *Basics of Tribology (Lectures Notes)*, Institut für Maschinenelemente (IME) der RWTH-Aachen.
 48. Gu K., Chen B., Chen Y., (2013), Preparation and tribological properties of lanthanum-doped TiO₂ nanoparticles in rapeseed oil, *Journal of Rare Earths*, 31 (6), 589–594
 49. Hamrock, B.J., Schmid, S.R., Jacobson, B.O. (2004). *Fundamentals of fluid film lubrication*, Second Edition, New York, Marcel Dekker Inc.

50. Holmberg, K., Andersson, P., Erdemir, A. (2012). Global Impact of Friction on Energy Consumption, Economy and Environment. *Tribology International*, 47, pp. 221–234.
51. Holmberg, K. (19.8.2005). Quality of reporting empirical results in tribology, IRG-OECD: New Wear Unit / Documents.
52. Honary, L.A.T., Richter, E. (2011). *Biobased Lubricants and Greases. Technology and Products*, John Wiley and Sons, Ltd, Publication, Chichester, UK.
53. Hwang, Y., Lee, C, Choi, Y, et al. (2011). Effect of the size and morphology of particles dispersed in nanooil on friction performance between rotating discs. *J Mech Sci Technol*, 25(11), pp. 2853-7.
54. Ibrahim A. et al. (2015). Comparison between sunflower oil and soybean oil as gear lubricant, *Applied Mechanics and Materials*, 699, pp. 443-448.
55. Ilie, F., Covaliu, C. (2016). Tribological properties of the lubricant containing titanium dioxide nanoparticles as an additive, *Lubricants*, 4, pp. 12.
56. Iliuc, I. (1980). *Tribology of thin layers*, North Holland.
57. James, W. (2006). The National Ag-Based Lubricants Center & Transportation Sustainability, http://www.intrans.iastate.edu/mtc/documents/tsPresentations/2006seminar/james_mar31.pdf
58. Jayadasa N.H., Nair K. P., Ajithkumar G. (2007). Tribological evaluation of coconut oil as an environment-friendly lubricant, *Tribology International*, 40, pp. 350–354.
59. Joly-Pottuz, L., et al. (2008). Anti-wear and friction reducing mechanisms of carbon nano-onions as lubricant additives. *Tribology Letters*, 30(1), pp. 69-80.
60. Kosmert, T., Abramovic, H., Klofutar, C. (2000). The reological properties of Slovenian wines, *Journal of Food Engineering*, 46, pp. 165-171.
61. Kreivaitis, R., Gumbyte, M., Kazancev, K., Padgurskas, J., Makareviciene, V. (2013). A comparison of pure and natural antioxidant modified rapeseed oil storage properties, *Industrial Crops and Products*, 43, pp. 511-516.
62. Lahouij, I., Bucholz, E. W., Vacher, B., Sinnott, S. B., Martin, J. M., Dassenoy, F. (2012). Lubrication mechanisms of hollow-core inorganic fullerene-like nanoparticles: coupling experimental and computational works. *Nanotechnology*, 23, pp. 3757-01.
63. Lansdown, A. R. (2004). *Lubrication and lubricant selection. a practical guide*, Third Edition, London, Professional Engineering Publishing Limited.
64. Leach, R. (2011). *Optical measurement of surface topography*, Berlin, Heidelberg, Springer.
65. Lee, K., Hwang, Y., Cheong, S., Choi, Y., Kwon, L., Lee, J. et al. (2009). Understanding the role of nanoparticles in nano-oil lubrication, *Tribology Letters*, pp. 35-127.
66. Lee, Y.-H., Lee J.-H., (2010). Scalable growth of free-standing graphene wafers with copper(Cu) catalyst on SiO₂/SiSiO₂/Si substrate: Thermal conductivity of the wafers. *Appl. Phys. Lett.* 96 083101.
67. Lin, J, Wang, L, Chen, G. (2011). Modification of graphene platelets and their tribological properties as a lubricant additive. *Tribology Letters*, 41(1), pp. 209-215.
68. Liu, G., Li, X., Qin, B., Xing, D., Guo, Y., Fan, R. (2004). Investigation of the mending effect and mechanism of copper nano-particles on a tribologically stressed surface, *Tribology Letters*, 17, p. 961.
69. Liu, Z., Sharma, B.K., Erhan, S.Z., Biswas, A., Wang, R., Schuman, T. P. (2015). Oxidation and low temperature stability of polymerized soybean oil-based lubricants, *Thermochimica Acta*, 601, pp. 9–16.
70. Malburg, M. C. (2002). *Cylinder Bore Surface Texture Analysis*, Digital Metrology Solutions Inc., <http://www.digitalmetrology.com/Papers/CylinderBoreNoBkgd.pdf>
71. Martin, J. M., Ohmae, N., (2008), *Nanolubricants*. Tribology Series, Wiley.
72. McCormick, H., Duho, K. (2004). A brief history of the development of 2-d surface finish characterization and more recent developments in 3-d surface finish characterization, Contract DAAE07-C-L130 issued by the U.S. Army TACOM, Warren, MI., <http://www.c-kengineering.com/images/pdf/product/surface%20finish/see%203di/3-D%20Surface%20Measurement.pdf>
73. Miller, M. (2008). *Chapter 18, Additives for bioderived and biodegradable lubricants*. In Rudnick L. R., Erhan S. Z. (eds), *Lubricant Additive Chemistry and Applications*, 2nd Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida.
74. Mobarak, H. M., Mohamad, E. N., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Al Mahmud, K.A.H. (2014). The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, pp. 34-43.

75. Murilo, F., Luna, T., Rocha, B. S., Rola, Jr. E. M., Albuquerque, M. C. G., Azevedo, D. C. S., Cavalcante, Jr. C. L. (2011). Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples, *Industrial Crops and Products*, 33, pp. 579–583.
76. Mustafa, E.T., Gerpen, J.H.V. (1999). The Kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76, pp. 1511-1513,
77. Nagendramma, P., Kaul, S. (2012). Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, pp. 764–774.
78. Norrby, T., (2003). Environmentally adapted lubricants – where are the opportunities?. *Industrial Lubrication and Tribology*, 55(6), pp. 268-274.
79. Novoselov, K. S. et al. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306, 666.
80. Olaru, D. (2002). Fundamente de lubrificație, Iași, Editura Gh. Asachi.
81. Ossia, C. V., Han, H. G., Kong, H. (2010). Tribological evaluation of selected biodegradable oils with long chain fatty acids, *Industrial Lubrication and Tribology*, 62(1), pp. 26-31.
82. Padgurskas, J., R. Rukuiza, I. Prosycevas, Kreivaitis, R. (2013). Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles, *Tribology International*, 60, pp. 224–232.
83. Paleu, V. (2002). *Cercetări teoretice și experimentale privind dinamica și fiabilitatea rulmenților hibridi*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” Iași, <http://vpaleu.tripod.com> - accesat iulie 2014
84. Paredes X, Comunas M. J. P., A. S. Pensado, J.-P. Bazile, C. Boned, Fernández J., (2014). High pressure viscosity characterization of four vegetable and mineral hydraulic oils, *Industrial Crops and Products*, 54, pp. 281–290.
85. Pascovici, M. D., Cicone, T. (2001). *Elemente de tribologie*, București, Editura Bren.
86. Pierson, H. O. (1993). *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes properties, Processing and applications*, Noyes Publications, New Jersey.
87. Pirvu C., Maftai L., Georgescu C., Deleanu L. (2017). Maps of 3D Parameters for Worn Surfaces of Composites PA + Glass Beads Sliding on Steel, *Industrial Lubrication and Tribology*, 69(1), pp. 42-51.
88. Quinchia, L. A., Delgado, M. Reddyhoff, A. T., Gallegos, C., Spikes, H. A., (2014). Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers, *Tribology International*, 69, pp. 110–117.
89. Rîpă, M., Tomescu (Deleanu), L. (4004). *Elemente de tribologie*, Galați, Ed. Fundației Universitare “Dunărea de Jos”.
90. Rîpă, M., Deleanu, L. (2008). *Deteriorări în tribosisteme*, Galați, Ed. Zigotto.
91. Rudnick, L. R., Erhan, S. Z. (eds) (2006). Natural oils as lubricants. in *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: chemistry and technology*. Rudnick, L. R., Erhan, S. Z. (eds). New York: CRC/Taylor & Francis Group.
92. Rudnik L.R. (ed) (2009). *Lubricant additives. Chemistry and applications*, Second Edition, CRC Press, Taylor & Frances Group.
93. Solea L., C., (2013). Contribuții la studiul comportării reologice și tribologice a unor lubrifianți biodegradabili pe bază de uleiuri vegetale, Teză de doctorat, Universitatea “Dunărea de Jos”, Galați.
94. Spănu C., Rîpă M., Ciortan S., (2008). Study of wear evolution for a hydraulic oil using a four ball tester, *The Annals of University “Dunarea de Jos” of Galati, Fascicle VIII, Tribology*, pp. 186-189
95. Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W. (2005). *Engineering tribology*, Butterworth-Heinemann, Team Lrn.
96. Ștefănescu, I., Deleanu, L., Rîpă, M., (2008). *Lubrifiere și lubrifianți*, Galați, Europlus.
97. Stout, K. J., Sullivan, P. J., Dong, W. P., Mainsah, E., Luo, N., Mathia, T., Zahouani, H. (1994). The development of methods for the characterisation of roughness in three dimensions, Publication no. EUR 15178 EN of the Commission of the European Communities: Brussels-Luxembourg.
98. Syahrullai, S., Ani, F. H., Golshkhouh, I., (2013). Wear resistance characteristic of vegetable oil, *The 2nd International Conference on Sustainable Materials Engineering*, Penang, Malaysia, 26-27 March, 44-47.
99. Taheri, R.; Kosasih, B.; Zhu, H.; Tieu, A. K. (2017). Surface film adsorption and lubricity of soybean oil in-water emulsion and triblock copolymer aqueous solution: a comparative study. *Lubricants*, 5, 1.
100. Tang, Z., Li, S. (2014). A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007–present), *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 18, pp. 119–139.
101. Tevet, O., von-Huth, P., Popovitz-Biro, R., Rosentsveig, R., Wagner, H. D., Tenne, R., (2011). Friction mechanism of individual multilayered nanoparticles. *Proc Natl Acad Sci USA*, 108, p. 19901.
102. Ting C., Chen C., (2011). Viscosity and working efficiency analysis of soybean oil based bio-lubricants, *Measurement*, 44, pp. 1337–1341.

103. Tiong, C., I., Azli, Y., Kadir, M. R., A., Syahrullail, S., (2012). Tribological evaluation of refined, bleached and deodorized palm stearin using four-ball tribotester with different normal loads, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 13(8), pp. 633-640.
104. Wan Nik, W., Ani, F. N., Masjuki, H. H., Eng Giap, S. G. (2005). Rheology of bio-edible oils according to several rheological models and its potential as hydraulic fluid, *Industrial Crops and Products*, 22, pp. 249-255.
105. Wang, M. (2014). *Biolubricants and biolubrication*, PhD, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.
106. Wo, H., Hu, K., Hu, X. G. (2004). Tribological properties of MoS₂ nanoparticles as additive in a machine oil, *Tribology*, 24 pp. 33-37.
107. Wu, H., Zhao, J., Xia W., Cheng X., He A., Yun J. H., Wang L., Huang H., Jiao S., Huang L., Zhang S., Jiang, Z. (2017). A study of the tribological behaviour of TiO₂ nanoadditive water-based lubricants, *Tribology International*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.013>
108. Wu, J. F., Zhai, W. S., Jie, G. F. (2009). Preparation and tribological properties of WS₂ nanoparticles modified by trioctylamine, *Proc Inst Mech Eng J-J Eng Tribol*, 223, 695.
109. Wu, Y. Y., Tsui, W. C., Liu, T. C. (2007). Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives, *Wear*, 262, pp. 819-825.
110. Yilmaz, N. (2011). Temperature-dependent viscosity correlations of vegetable oils and biofuel-diesel mixtures, *Biomass and Bioenergy*, 35, pp. 2936-2938.
111. Yu, H., Xu, Y., Shi, P., Xu, B-s, Wang, X., Liu, Q. (2008). Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant, *T Nonferr Metal Society*, 18, p. 636.
- 112.***SPIP The Scanning Probe Image Processor SPIP™, Version 6.7.2 (2017), disponibil on-line: <http://www.imagemet.com/WebHelp/spip.htm>.
- 113.*** SR EN ISO 4287 (2003). Specificații geometrice pentru produse (GPS). Starea suprafeței: Metoda profilului. Termeni, definiții și parametri de stare ai profilului
- 114.*** SR EN ISO 4288 (2002). Specificații geometrice pentru produse (GPS). Starea suprafeței. Metoda profilului. Reguli și proceduri pentru evaluarea stării suprafeței
- 115.*** SR EN ISO 25178-2 (2012). Specificații geometrice pentru produse (GPS). Starea suprafeței: Areal. Partea 2: Termeni, definiții și parametri de stare a suprafeței
- 116.*** ASME B46.1: 2009 Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)
- 117.*** NanoFocus AG μScan® – Instruction Manual.
- 118.*** Soybean oil-based lubricants, September 2012, <http://www.soy2020.ca/pdfs/Biobased-Lubricant.pdf>
- 119.*** EN ISO 20623 (2003). Petroleum and related products. Determination of the extreme-pressure and anti-wear properties of fluids. Four ball method (European conditions)
- 120.*** North America soybean oil-based lubricants market analysis, by application (metalworking fluids, engine oils, hydraulic fluids, process oils), by country, and segment forecasts, 2014 - 2025 (2017). <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/north-america-soybean-oil-based-lubricants-market>
- 121.*** OECD (2014). Lubricants and lubricant additives, Paris, OECD Publishing. <http://dx.doi.org/10.1787/9789264221154-en>
- 122.*** ASME B46.1: 2009 Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)
- 123.*** ASME B46 Committee – Surface Texture – Panel Discussion
- 124.*** Oilseeds and protein crops market situation Committee for the Common Organisation of Agricultural Markets. (May 2017), https://ec.europa.eu/agriculture/sites/agriculture/files/cereals/presentations/cereals-oilseeds/market-situation-oilseeds_en.pdf

Listă de lucrări

elaborate de ing. Cătălin George Cristea

1. **Cristea G. C.**, Georgescu C., Dima D., Alexandru P., Deleanu L., Tribological Evaluation of Soybean Oil Additivated with Nano Graphene, Mechanical Testing And Diagnosis ISSN 2247 – 9635, 2016 (VI), Vol. 4, pp. 5-11.
2. **Cristea G. C.**, Dima C., Georgescu C., Dima D., Solea L., Deleanu L., Evaluating lubrication capability of soybean oil with nano carbon additive, 15th International Conference on Tribology, Kragujevac, Serbia, 17 – 19 May 2017.
3. **Cristea G.C.**, Dima D., Dima D., Georgescu C., Deleanu L., Nano graphite as additive in soybean oil, 2017, 21st Innovative Manufacturing Engineering & Energy Intern.l Conf. – IManE&E 2017.
4. Georgescu C., **Cristea C.G.**, Dima S., Deleanu L., Evaluating lubricating capacity of vegetal oils using Abbott-Firestone curve, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 17401205
5. Georgescu C., Solea L. C., **Cristea G.C.**, Deleanu L., On the lubrication capability of rapeseed oil, paper 5533, recent advances in mechanics and materials in design, M2D'2015, 26-30 July 2015, Ponta Delgada, Azores, Portugal
6. Botan M., Georgescu C., **Cristea G. C.**, Deleanu L., Influence of aramid fibers on tribological behavior of pbt, paper 5540, Recent Advances in Mechanics and Materials in Design, M2D'2015, 26-30 July 2015, Ponta Delgada, Azores, Portugal.
7. Georgescu C., Solea L. C., **Cristea C. G.**, Deleanu L., On lubricating characteristics of rapeseed oils, First International Conference on Tribology, Turkeytrib'15, 2015, Istanbul, Turkey, 7-9 October, 2015.
8. **Cristea G. C.**, Cazamir D., Dima C., Deleanu L., Georgescu C., Dima D., Influența concentrației de TiO₂ ca nanoaditiv în uleiul de rapiță asupra comportării tribologice pe tribotesterul cu patru bile, Ugal Invent, 19-20 octombrie, 2017, Universitatea Dunărea de Jos, Galați.
9. **Cristea G. C.**, Deleanu L., Georgescu C., Dima D., Alexandru Petrică A. Comportarea tribologică a uleiului de soia aditivat cu nanografită, UgalInvent 2017, 19-20 octombrie, 2017, Universitatea Dunărea de Jos, Galați, **medalie de bronz.**