

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



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

**EVALUAREA COMPORTĂRII TRIBOLOGICE
A UNOR LUBRIFIANȚI PE BAZĂ DE ULEI DE RAPIȚĂ ȘI
NANOADITIVI
(NITRURĂ DE BOR HEXAGONALĂ ȘI GRAFEN)**

Doctorand
ing. Dionis GUGLEA

Coordonator științific
prof. dr. ing. Lorena DELEANU

Seria I 6: Inginerie Mecanică nr. 65

Galați
2022



UNIUNEA EUROPEANĂ



Programul Operațional Capital Uman

Axa prioritară 6 - Educație și competențe

Proiect: Burse pentru educația antreprenorială în rândul doctoranzilor și cercetătorilor postdoctorat (BeAntreprenor!)

Contract nr. 51680/09.07.2019 POCU/380/6/13 – Cod SMIS: 124539

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



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

EVALUAREA COMPORTĂRII TRIBOLOGICE A UNOR LUBRIFIANȚI PE BAZĂ DE ULEI DE RAPIȚĂ ȘI NANOADITIVI (NITRURĂ DE BOR HEXAGONALĂ ȘI GRAFEN)

Doctorand

ing. Dionis GUGLEA

Președinte	Prof. univ. dr. ing. Elena SCUTELNICU Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Conducător științific,	Prof. univ. dr. ing. Lorena DELEANU Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Referent Oficial	Prof. univ. dr. ing. habil. Răzvan RÎPEANU Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent Oficial	Prof. univ. dr. ing. habil. Viorel PALEU Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Referent Oficial	Prof. univ. dr. ing. Luminița MORARU Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Seria I 6: Inginerie Mecanică nr. 65

**Galați
2022**



Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul ȘTIINȚE INGINEREȘTI

- Seria I 1: **Biotehnologii**
- Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria I 3: **Inginerie electrică**
- Seria I 4: **Inginerie industrială**
- Seria I 5: **Ingineria materialelor**
- Seria I 6: **Inginerie mecanică**
- Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
- Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
- Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

Domeniul ȘTIINȚE ECONOMICE

- Seria E 1: **Economie**
- Seria E 2: **Management**

Domeniul ȘTIINȚE UMANISTE

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
- Seria U 2: **Filologie- Română**
- Seria U 3: **Istorie**
- Seria U 4: **Filologie - Franceză**

Domeniul MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

MULȚUMIRI

Aș dori să adresez câteva cuvinte de mulțumire celor care mi-au oferit ajutorul și m-au îndrumat pe parcursul acestei teze de doctorat, sprijinindu-mă ca astăzi să pot susține.

Aș vrea să mulțumesc, în primul rând, doamnei profesor doctor inginer Lorena Deleanu care, în calitate de conducător de doctorat, mi-a oferit toate cunoștințele sale și permanenta sa îndrumare și încurajare, pe toată perioada pregătirii tezei, cât și pentru formarea mea personală.

Adresez sincere mulțumiri comisiei de îndrumare și evaluare a lucrării, formată din domnul prof. dr. fiz. Gabriel Murariu, doamna conf. dr. ing. Doina Boazu și domnul conf. dr. ing. Constantin Georgescu, în special pentru ajutorul oferit asupra unor detalii foarte importante pentru mine, care au ținut de elaborarea tezei de doctorat la un nivel înalt, dar și pentru îndrumările și recomandările competente și de grad ridicat de profesionalism.

Mulțumiri colegului dr. ing. George Cătălin Cristea, în prezent cercetător la Institutul Național de Cercetare Aero-spațiale „Elie Carafoli” (INCAS) București, pentru timpul oferit în explicarea modului de lucru cu mașina cu patru bile, cât și metodologiei de testare.

Pentru analiza FTIR, mulțumesc d-lui profesor dr. chim. habil. Constantin Apetrei, de la Departamentul de Chimie, Fizică și Mediu, Facultatea de Științe și Mediu, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați.

Mulțumiri deosebite colegului și prietenului meu, ing. George Ghiocel Ojoc, doctor în inginerie mecanică din 2022, pentru că mi-a oferit sprijin pe partea IT și chiar găzduire în perioada de finalizare a tezei.

Mulțumiri colegului ing. Traian Florian Ionescu, doctor în inginerie mecanică din 2020, care mi-a oferit sprijin pe perioada pandemiei, în efectuarea unor teste pe mașina cu patru bile.

Această teză de doctorat nu ar fi fost posibil de elaborat fără suportul domnului ș. l dr. ing. Dumitru Dima de la Facultatea de Științe și Mediu, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

Nu în ultimul rând vreau să mulțumesc domnului ș. l. dr. ing. Alexandru Petrică, de la Facultatea de Inginerie, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați pentru ajutorul acordat în utilizarea microscopului optic pentru măsurarea urmelor de uzură și domnului conf. dr. ing. Răzvan Șolea de la Facultatea de Automatică, Calculatoare, Inginerie Electrică și Electronică, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, pentru munca la calibrarea aparatului de măsurare a momentului rezistent la mașina cu patru bile.

Mulțumesc Expur SA București, pentru furnizarea materialului de bază, uleiul de rapiță, pentru această teză.

Mulțumesc echipei proiectului „Burse pentru educația antreprenorială în rândul doctoranzilor și cercetătorilor postdoctorat (BeAntreprenor!” (Contract nr. 51680/09.07.2019 POCU/380/6/13 – Cod SMIS: 124539) pentru suportul în diseminarea rezultatelor acestei lucrări și pentru cursurile realizate, utile într-o viitoare activitate de cercetare și management de proiecte.

Cu deosebită stimă și recunoștință, mulțumesc soției mele, cât și părinților mei, care mi-au fost alături zi de zi, m-au înconjurat mereu cu afecțiunea lor ca să merg până la capăt, oricât de greu ar fi fost; răbdarea lor mi-a dat puterea să mă simt motivat, sprijinindu-mă din toate punctele de vedere în toată această perioadă de studii.

Dionis Guglea

Cuprins

Mulțumiri.....	3
Cuprins	4
Cap. 1. Uleiul de rapiță ca lubrifiant și analiza critică a lubrifiantilor obținuți cu uleiul de rapiță	5
1.1. Aditivarea uleiurilor vegetale	5
1.2. Proprietățile nitrurii de bor hexagonale	7
1.3. Aplicații ale nitrurii de bor hexagonale (h-BN)	7
1.4. Nitrura de bor hexagonală ca aditiv în lubrifianți	7
1.5. Studii experimentale cu h-BN ca aditiv în lubrifianți	8
1.6. Grafenul ca aditiv în lubrifianți	9
1.7. Concluzii privind aditivarea cu hBN și grafen.....	9
1.8. Concluzii și obiectivele acestui studiu	11
Cap. 2. Organizarea tezei	12
Cap. 3. Evaluarea regimului de lubrifiere pentru contactul bilă - bilă cu alunecare	13
3.1. Modelul de calcul al grosimii peliculei de fluid	13
3.2. Regimuri de lubrifiere, pentru contactul cu alunecare, sferă-sferă, lubrifiat cu ulei de rapiță	17
3.3. Calculul grosimii minime a filmului de fluid	18
3.4. Concluzii asupra regimurilor teoretice de lubrifiere cu ulei de rapiță.....	19
Cap. 4. Campania de testare pe mașina cu patru bile și lubrifiantii elaborați	22
4.1. Evaluarea caracteristicilor tribologice ale lubrificațiilor cu mașina cu patru bile	22
4.2. Procedura de testare	23
4.3. Parametrii tribologici măsurabili prin teste pe mașina cu patru bile	24
4.4. Elaborarea lubrifiantilor pe bază de ulei de rapiță și nano aditivi.....	26
4.5. Campania de încercări pe mașina cu patru bile.....	27
Cap. 5. Evaluarea tribologică a lubrifiantilor nano aditivați, formulați cu ulei de rapiță ...	30
5.1. Comportarea tribologică a uleiului de rapiță pe testerul cu 4 bile în regim normal	30
5.2. Comportarea tribologică a uleiului de rapiță aditivat, în regim normal	34
5.3. Analiza parametrilor tribologici în regim sever pentru uleiul de rapiță și uleiul de rapiță aditivat cu nitrură de bor hexagonală	41
5.4. Analiza comportării tribologice a lubrifiantilor cu ajutorul hărților 3D	43
5.5. Concluzii privind comportarea tribologică a uleiului de rapiță aditivat și neaditivat ..	45
Cap. 6. Inflamabilitatea uleiului de rapiță și a uleiului de rapiță aditivat cu 1% nitrură de bor hexagonală, pe suprafețe calde.....	48
6.1. Inflamabilitatea fluidelor și teste pentru evaluarea acesteia	48
6.2. Echipamentul și procedura de încercare	49
6.3. Analiza rezultatelor	50
6.4. Analiza FTIR pentru eșantioanele de lubrifiant, după testele la inflamabilitate	52
6.4.1. Aparatura și metoda de analiză	52
6.4.2. Rezultate ale analizei FTIR.....	53
6.5. Concluzii privind inflamabilitatea uleiului de rapiță și a lubrifiantului aditivat	59
Cap. 7. Concluzii și contribuții personale	60
7.1. Concluzii finale	60
7.2. Contribuții personale	64
7.3. Direcții de cercetare viitoare	65
<i>Lista lucrărilor științifice ale autorului</i>	<i>66</i>
<i>Bibliografie</i>	<i>68</i>

Capitolul 1

Uleiul de rapiță ca lubrifiant și analiza critică a lubrifianților obținuți cu ulei de rapiță

1.1. Aditivarea uleiurilor vegetale

În foarte multe aplicații, lubrifianții sunt obținuți din petrol, dar tendința este de a fi înlocuiți cu produse sintetice sau pe bază de uleiuri vegetale [116], acestea din urmă având avantajul de a fi mai prietenoase cu mediul [9], [163] dar aditivarea lor este încă obiect de studiu [45], [78]. Printre cele mai utilizabile resurse din plante ca resurse regenerabile, pentru lubrifianți și prietenoși cu mediul, se numără uleiurile obținute din rapiță (incluzând aici și varianta canadiană, Canolla), floarea soarelui, soia, in, bumbac, porumb, cânepă, măslină, palmier, șofran, alune etc. Cercetări s-au efectuat în ultima decadă și pentru caracterizarea tribologică a unor uleiuri mai exotice și care nu pot fi produse în cantități mari, cum ar fi cele obținute din orez sau subproduse de orez, susan, *Annona muricata*, fructul pasiunii etc.

Uleiurile vegetale sunt astăzi prelucrate și pentru obținerea de aditivi prietenoși cu mediul și netoxici pentru lubrifianți. Aditivii obținuți pot avea o influență benefică asupra formării peliculelor prin adsorbție la suprafața metalică, rezultatele experimentale raportate de Quinchia pe tribometrele cu patru bile și bilă pe disc, fiind promițătoare [118].

Lanțurile moleculare ale acizilor grași și grupărilor polare din uleiurile vegetale ajută la fixarea fizică a acestora pe corpurile în contact, chiar la exploatare severe [2]. Din studiile realizate de [16], [37], rezultă că există o compoziție în acizi grași pentru care proprietățile tribologice ar fi mai bune, dar astăzi acest control al concentrației este greu de realizat într-o tehnologie de piață.

Uleiurile vegetale obținute din anumite resurse pot avea compoziții în intervale ceva mai largi, depinzând de aria geografică, natura solului și a climei, dar se încadrează în 2...15%, ceea ce va influența relativ în mică măsură calitatea lubrifianțului obținut [17], [64], [114], [182]. Cantitatea de acizi grași nesaturați poate reflecta capacitatea uleiului vegetal de a se fixa de suprafața metalică, dar și o probabilitate de degradare și de aditivare prin legare chimică. Se observă poziția particulară a rapiței și rapiței canadiene, cu o cantitate mare de acizi grași mono nesaturați, care pune în evidență particularitatea compoziției pentru uleiul de rapiță (europeană și canadiană – tip Canola): o concentrație de 6...10% acizi grași saturați, relativ mică față de alte uleiuri vegetale, o concentrație de peste 60% acizi grași mononesaturați și prezența între 25...30% a acizilor grași polinesaturați. Alte uleiuri vegetale cu concentrații similare de acizi grași mononesaturați (ulei de măslină, ulei de floarea soarelui) nu au rezultate deosebite ca lubrifianți și, deci, particularitatea acestei concentrații de acizi grași mononesaturați (în principal, acidul oleic) susține utilizarea uleiului de rapiță în tribosisteme.

La început, cei care au formulat lubrifianți pe bază de uleiuri vegetale au folosit principii și metode specifice produselor petroliere, dar produsele rezultate nu au îndeplinit performanțele cerute de industrie. Chiar dacă procedeele și metodele s-au pliat pe specificul uleiurilor vegetale de bază, acestea pot fi utilizate în aplicații specifice, de cele mai multe ori impuse de legislația pentru protecția mediului. Există câteva cauze care duc la o eficiență scăzută a acestor lubrifianți. Clasic, un lubrifiant are un ulei de bază și adaosuri sau aditivi. Studiul de la sfârșitul secolului trecut a dovedit că aditivii folosiți în uleiuri minerale nu sunt adecvați în uleiurile vegetale, în special din cauza diferențelor de compoziție a celor două tipuri de uleiuri. Rolul nano aditivilor în uleiuri vegetale a fost detaliat articole de sinteză, bine documentate [158], [161].

Lubrifianții pe bază de uleiuri vegetale au intervale limitate de temperatură. Majoritatea uleiurilor vegetale pot funcționa bine în intervalul 60...70 °C, câteva doar pot lucra la 100...110 °C. Majoritatea sunt ineficace sub 0 °C, dar există excepții pentru -30 °C. În plus, durata lor de viață este redusă din cauza predispoziției la îmbătrânire naturală sau accelerată de temperatură sau/și mediu.

În ultimele decade, uleiurile vegetale au fost îmbunătățite prin diverse tehnologii aplicate atât culturii, cât și uleiului rezultat [144]. Astfel există uleiuri de rapiță cu conținut redus de acid euricic, uleiuri de rapiță și soia cu conținut mare de acid oleic și ulei de ricin care poate fi folosit la temperaturi mai scăzute. Pachetele de aditivi au fost adaptate compoziției și structurii uleiurilor vegetale și, astfel, performanțele acestor uleiuri s-au îmbunătățit.

La începutul perioadei de introducere a lubrifianților pe bază de uleiuri vegetale s-au folosit aditivii de la uleiurile minerale. Dar uleiurile minerale sunt, în general, nepolare, pe când trigliceridele

din uleiurile vegetale sunt polare. Același aditiv va reacționa diferit și impredictibil în uleiuri vegetale comparativ cu uleiurile minerale. Se recomandă utilizarea unui agent de solubilizare, așa cum a făcut și autorul acestui studiu, utilizând guaiacol (furnizat de Fluka Chemica), formula chimică fiind notată cu $C_6H_4(OH)OCH_3$ (2-meto-xifenol). Aditivii fără metale, deci fără cenușă, sunt mai solubili în uleiuri vegetale. Pachetele de aditivi numai pentru uleiuri vegetale sunt puține și trebuie să aibă proporții care să mențină lubrifianțul în clasa de biodegradabilitate cerută de aplicație. O prezentare sintetică a aditivilor din lubrifianți este dată în [179] iar Georgescu C. et al. [44] au trecut în revistă aditivi folosiți pentru uleiuri vegetale în special.

Unii specialiști introduc și noțiunea de modificatori ai frecării [63], dar acești aditivi au și rolul de a reduce uzura (pentru că generarea excesivă de particule de uzură duce și la creșterea frecării). De multe ori, acești aditivi sunt denumiți modificatori de frecare și uzură [57], [100], [122], [151].

Aditivii, ca modificatori de frecare și uzură, pot fi substanțe solide (tip particule sferice, plăcuțe sau „pânze” roluite sau nu etc.). Chimic, există substanțe metalice (în general metale moi, cum ar fi Cu [20], [75], [131], Ag [81], [141], Zn, oxizi metalici cum ar fi CuO [150], ZnO [68], [69], TiO₂ [26], [53], [68], [77], MnO₂ [80], dar și săruri, hidroxizi de Mg/Al/Ce [88], [89], hidroxizi de Zn/Al/Mg [86], sau compuși metalici care au limită de forfecare mică, de obicei în structură hexagonală, cum ar fi sulfuri de Mo și W, nitruri, cum ar fi nitrura de bor hexagonală [1], [56].

Aditivii anti-uzură și anti-frecare sunt prezenți într-un lubrifianț în procente de 2...3% în lubrifianții de autoturisme. Unii aditivi nu sunt solubili în uleiul de bază, așa cum este cazul disulfurii de molibden, grafitului etc. Unii aditivi, chiar de dimensiuni nano, au tendința de separare și/sau aglomerare și de aceea testarea este necesară.

Bogatu et al. [18] au concluzionat că uleiurile vegetale au calități naturale de extremă presiune și anti-uzură, și, deci, sunt mai puțin aditivabili, comparativ cu uleiurile minerale, lucru explicabil prin structura chimică a compușilor lor și prin alte mecanisme de interacțiune între lubrifianț și aditiv și lubrifianț și suprafața metalică. Valorile sarcinii de gripare a uleiurilor minerale au fost mai mari decât cele ale uleiurilor vegetale.

Liu W. și Wang X., în capitolul „Nanolubricants Made of Metals” [92] din cartea Nanolubricants, dar și Qiao S. Z. et al. [117], admit că metalele sunt cel mai des utilizate în aplicații tribologice. Aliajele metalice mai dure și puțin deformabile sunt destinate triboelementelor solide, cu mișcare de alunecare sau rostogolire, în timp ce metale sau aliaje moi, cum ar fi Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Bi, Sn, In, sunt introduse în lubrifianț cu scopul de a forma pelicule continue sau nu, regenerabile sau nu, cu rol de reducere a uzurii și a frecării. Comportarea bună în contact rezultă din structura lor, de obicei cu fețe centrate, care are mai multe plane de alunecare și, astfel, au o rezistență la forfecare redusă pe direcția de alunecare. Această comportare la alunecare este similară cu cea a unui lubrifianț lichid de vâscozitate foarte mare.

Meng Y. et al. [99], într-un amplu articol despre realizări recente în tribologie, au dedicat un capitol nano aditivilor organici și anorganici, mecanismelor de reducere a frecării și de protecție a suprafețelor în mișcare sub sarcină.

Alături de graphene și MoS₂, și alte materiale 2D, cum ar fi nitrura de bor hexagonală (h-BN) [19], [55], [72], [152], hidroxizi dublu stratificați de Mg/Al [167], nanocompozite hibride sau amestecuri de metale, oxizi și/sau săruri metalice [34], [157], Zn-Ni/Al₂O₃ [8], TiO₂/SiO₂ [58], Al₂O₃ și TiO₂ [4] sau chiar de săruri organice [90], au fost introduse ca aditivi anti-frecare și anti-uzură în lubrifianți.

Liu Y. et al. [94] au produs nano foițe de compozit din grafen și nitrură de bor hexagonală, folosind mori de energie mare, în atmosferă de amoniac și au investigat comportarea tribologică a lubrifianților formulați cu ulei mineral ca ulei de bază. S-a dovedit că interacțiunea mai puternică între nano foițele de grafen și h-BN au redus uzura și frecarea [93].

Manu B. R. et al. [97] au realizat o valoroasă recenzie a cercetării în domeniul materialelor 2D care includ grafenul [49], dar și grafenul oxidat [108], nitrura de bor hexagonală, MoS₂ [15], [119] și alte materiale 2D [67], [82], [83]. Alți aditivi pentru uleiuri sunt nano particulele metalice sau nemetalice [146], [160], oxizi metalici sau nemetalici [115], [148] și nanocompozite anorganice [6].

Unii cercetători au amestecat doi au mai mulți compuși din cei enumerați mai sus, ca pachet de aditivi în uleiuri, cercetările fiind mai mult făcute pe uleiuri de motoare.

În cartea lui Rudnick (Lubricant Additives) [122] există un capitol dedicat aditivării uleiurilor vegetale, ceea ce reflectă interesul cercetătorilor pentru îmbunătățirea comportării tribologice a acestei grupe de lubrifianți (uleiuri vegetale + aditivi) [99]. h-BN este descrisă ca un lubrifianț solid, cu o structură similară grafitului și WS_2 , utilizată pentru aplicații speciale [76], de exemplu, ca aditiv în lubrifianț pentru lagăre poroase [111].

1.2. Proprietățile nitrurii de bor hexagonale

Nitrura de bor este un compus de bor și azot, refractar, rezistent termic și chimic, cu formula chimică BN [40]. Forma hexagonală, h-BN, similară grafitului este cea mai stabilă și cea mai moale dintre formele alotropice ale BN și este utilizată ca lubrifianț solid și aditiv în lubrifianți [21].

Nitrura de bor există în mai multe forme alotropice, cu aranjare diferită a atomilor de bor și azot, dând naștere la proprietăți variate ale materialului.

Nitrura de bor amorfă (a-BN) este similară carbonului amorf. Celelalte forme alotropice ale nitrurii de bor sunt cristaline.

Forma hexagonală (h-BN) este cea mai stabilă formă cristalină, fiind numită și nitrură de bor grafitică. Are o structură stratificată, similară cu grafitul. În fiecare strat, între atomii de bor și azot există legături covalente puternice, dar între straturi există forțe van der Waals slabe [36].

Nitrura de bor cubică (c-BN) are o structură similară cu a diamantului.

Forma wurtzit (w-BN) are aceeași structură ca un polimorf de carbon hexagonal rar. Ca și în formă cubică, atomii de bor și azot sunt grupați în tetraedre [14], [127]. Studii recente au măsurat duritatea w-BN la 46 GPa, puțin mai mare decât borurile comerciale, dar mai moale decât forma cubică a nitrurii de bor [123], [140].

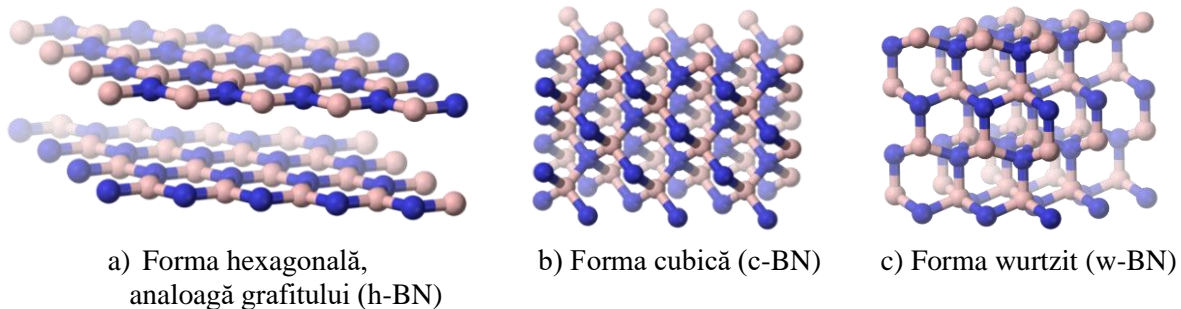


Fig. 1.2. Forme alotropice ale BN [170]

1.3. Aplicații ale nitrurii de bor hexagonală (h-BN)

BN hexagonală (h-BN) este cea mai utilizată formă alotropică a nitrurii de bor. Este un lubrifianț solid bun, atât la temperaturi scăzute, cât și la temperaturi ridicate (până la 900 °C, chiar și în atmosferă oxidantă) [127], [165]. Ca lubrifianț solid, h-BN este utilă când conductivitatea electrică sau reactivitatea chimică a grafitului (lubrifianț alternativ) ar fi problematice. Un alt avantaj al h-BN față de grafit este că procesul de lubrifiere nu necesită molecule de apă sau de gaz, prinse între straturi. Lubrifianții solizi cu h-BN pot fi folosiți și în vid, în aplicațiile spațiale. Proprietățile lubrifiante ale h-BN sunt utilizate în produse cosmetice, vopsele, materiale dentare [170].

Nitrura de bor hexagonală poate fi exfoliată în straturi mono sau în câteva straturi atomice. Datorită structurii sale analoage cu cea a grafenului, nitrura de bor subțire atomic este uneori numită „grafen alb” [130], [177].

Nitru de bor este unul dintre cele mai bune izolatoare electrice. Nitrura de bor monostrat are un modul Young de 0,865 TPa și o rezistență la rupere de 70,5 GPa și, în contrast cu grafenul, a cărei rezistență scade dramatic cu creșterea grosimii, foițele de nitrură de bor cu câteva straturi au o rezistență similară cu cea a nitrurii de bor monostrat [61], [112].

1.4. Nitrura de bor ca aditiv în lubrifianți

Nitrura de bor hexagonală (h-BN) este un lubrifianț solid, din clasa lubrifianților anorganici cu structură lamelară, care include și disulfură de molibden, grafit și alte sulfuri, selenide și teluride de

molibden, wolfram, niobiu, tantal și titan. Atomii de bor (B) și azot (N) sunt legați covalent la alți atomi din plan, cu unghiul de 120° între două legături (fiecare atom de bor este legat la trei atomi de azot și fiecare atom de azot este legat la trei atomi de bor). Planele cu structură hexagonală sunt legate între ele de forțele van der Waals slabe.

Forțele de frecare determină orientarea particulelor de nitrură de bor în direcția în care planurile sunt paralele cu mișcarea de alunecare. Anizotropia proprietăților mecanice oferă o combinație de coeficient de frecare scăzut și capacitate mare de încărcare. Nitrura de bor formează o peliculă de ungere puternic aderentă la suprafața substratului. Foița de ungere asigură o bună rezistență la uzură și rezistență la desprindere (compatibilitate).

Coeficientul de frecare al nitrurii de bor în regim uscat se încadrează în intervalul 0,1-0,7, care este similar cu cel al grafitului și al disulfurii de molibden. Impuritățile (de exemplu, oxidul de bor), exercită efecte adverse asupra proprietăților de ungere ale nitrurii de bor.

Principalul avantaj al nitrurii de bor hexagonale, în comparație cu grafitul și disulfura de molibden, este stabilitatea sa termică: aceasta își păstrează proprietățile de lubrifiere până la 2760°C într-un mediu inert sau de reducere, și până la 870°C în atmosfera oxidantă. Nitrura de bor are o conductivitate termică ridicată.

Câteva aplicații ale nitrurii de bor hexagonale sunt: aditivi, și la scară nano, în uleiuri lubrifiante [1], [24], [56], [152], acoperiri antifrecare, compozite pe bază de polimeri, acoperiri antifricțiune pe compozite metalice, lubrifiant solid în formarea metalelor, piese ceramice sinterizate pentru aplicații la temperaturi ridicate.

Există cercetări privind alți aditivi pe bază de bor. De exemplu, Bas H. et al. [10] au studiat tribologia unui ulei de motor în care au adăugat două tipuri de aditivi cu bor, fiecare în diferite concentrații. Aditivarea cu acid boric (H_3BO_3) și h-BN a redus coeficientul de frecare cu 10...50%, concentrația optimă fiind determinată la 4 wt% și pentru acidul boric, și pentru h-BN.

1.5. Studii experimentale cu h-BN ca aditiv în lubrifianți

Abdullah M. I. H.C. et al. [1] au investigat efectul nanoparticulelor h-BN în uleiurile de motor diesel SAE 15W-40, considerând că este un efect similar aditivilor de presiune extremă (EP). Testarea a fost efectuată folosind un tribometru cu patru bile, conform standardului ASTM D2783/21 [184]. S-a observat o uzură mai adevărată pe suprafețele uzate ale rulmentului cu bile, lubrifiat cu ulei de motor SAE 15W-40, în comparație cu ungerea cu uleiul nano aditivat. Rezultatele studiilor experimentale au demonstrat potențialul h-BN ca aditiv pentru îmbunătățirea capacității de încărcare a uleiului. Lubrifiantul aditivat a fost formulat prin dispersarea unei concentrații de 0,5 % vol de nano particule h-BN de 70 nm, în uleiul de motor diesel SAE 15W-40, folosind un omogenizator cu ultrasunete, timp de 20 minute. Agentul tensioactiv pentru a preveni sedimentarea nanoparticulelor a fost acidul oleic, dar acesta nu a avut niciun efect semnificativ asupra performanței tribologice a lubrifianților.

Într-o documentare dedicată nano aditivilor 2D, incluzând aici structurile hexagonale tip foițe, specifice grafitului și grafenului [87], [162], WS_2 [73], MoS_2 [153], Xiao H. et al. [156] includ și h-BN. Nitrura de bor hexagonală este introdusă și ca aditiv alături de aditivi cu fosfor [101], [102].

Shafi W. K. și Charoo M. S. [133] au studiat reologia uleiului de susan aditivat cu nano particule de h-BN. Teste au fost efectuate pe un reometru MCR102 Anton, la diferite temperaturi (20°C , 50°C și 70°C), nano lubrifiantul caracterizându-se printr-o comportare newtoniană pentru vitezele de forfecare testate.

Yıldırım C. V. et al. [159] a dezvoltat un nano lubrifiant prin adăugarea de particule h-BN (65...75 nm, puritate 99,85%) la prelucrarea prin așchiere a oțelului Inconel 625. Au fost analizați parametri tribologici specifici procesului de așchiere: durata de viață a sculei, rugozitatea piesei așchiate și a sculei, uzura sculei și temperatura la interfața sculă-piesă. Rezultatele au arătat că o concentrație de 0,5 vol% h-BN în fluidul de prelucrare a dus la o uzură redusă și o durabilitate mai mare. Lichidul de tăiere care conține 1 vol% h-BN produce cea mai scăzută temperatură a interfeței cu scula. Nano fluidul cu 1 vol% h-BN reduce temperatura cu 30,25%. Nano aditivii păstrează particulele de ulei, împiedicând eliberarea imediată a uleiului de tăiere din zona de tăiere și astfel lubrifiază mai bine. Cu toate acestea, odată cu creșterea raportului h-BN în lichidul de răcire, apare o reducere a duratei de viață și o creștere rugozității suprafeței.

Bondarev et al. [19] au utilizat nano particule de h-BN, cu diferite morfologii (particule goale la mijloc, cu suprafețe netede, particule tip fluture sau petală, globulare, formate din numeroase nanofoițe de h-BN), adăugate într-un lubrifiant PAO6. Piese metalice, din 100Cr6, au fost testate în prezența lubrifiantilor PAO6+BN cu 0,1% și 0,01% nitrură de bor.

Thachnatharen et al. [147] au introdus diferite concentrații de nitrură de bor hexagonală (h-BN), cu dimensiunea medie a particulelor de 70 nm în uleiul pentru motoare diesel SAE 20 W50 Military grade: 0,5 wt%, 0,25 wt%, 0,05 wt%, 0,025 wt%. Parametrii de testare au fost 1200 rpm (viteza unghiulară la axul masinii cu 4 bile), 392,5 N (forța), 3600 s (durata unui test) și 75 °C (temperatura uleiului). Lubrifiantul cu h-BN a produs un coeficient de frecare mai redus cu 20,5% și un diametru al urmei de uzură mai mic cu 9,47% față de cele rezultate cu uleiul de bază. Bilele au avut diametrul de 12,7 mm.

1.6. Grafenul ca aditiv în lubrifianti

Grafenul, diamantul și fullerenele au fost studiate ca aditivi în lubrifianti și de Cursaru D. et al. [30] și Lee et al. [85], Shahmohamadi et al. [134], Lee K. et al. [84].

Eswariah V. et al. [38] au sintetizat grafen dezoxigenat, care are mai puține defecte de rețea și este hidrofobic, și dispersând bine în ulei. Diametrul urmei de uzură (WSD) a scăzut cu 33% iar coeficientul de frecare cu 80% pentru 0,025 mg/mL grafen în ulei de motor. Fără a modifica suprafețele în frecare, grafenul a redus frecarea, dar la creșterea concentrației, WSD și coeficientul de frecare au crescut. Grafenul a fost amestecat cu acid oleic pentru o mai bună dispersie/solubilitate în uleiul de bază.

Lin J. et al. [91] au studiat dispersia foițelor de grafen în ulei și au testat câțiva agenți de dispersie. Încercările au fost făcute pe mașina cu patru bile, la 1200 rpm, și 147 N, 75 °C, timp de 60 minute. Au concluzionat că acidul stearic și acidul oleic sunt cei mai adecvați dispersanți. 0,075 wt% a fost concentrația optimă de grafen, raportându-se o îmbunătățire a uzurii și o creștere a capacității de încărcare a contactului. Nano plachetele de grafen au fost amestecate cu acid stearic și acid oleic (raport masic 3:5) în 40 ml ciclohexan, prin ultrasonare timp de 30 minute, la temperatură ambiantă.

Concluziile studiului făcut de Lee și Hwang sunt următoarele [85]:

- adăugarea de nano particule în lubrifianti îmbunătățește caracteristicile acestora comparativ cu aditivii de dimensiuni micro; nano particulele în contact preiau o parte din încărcare și se comportă ca niște corpuri de rostogolire foarte mici [32], [35], [66],
- uleiurile cu particule tip fibre (de exemplu, CNFs/CNTs,PTFE), au valorile coeficientului de frecare mai mari decât cele obținute cu lubrifiantii cu nano particule sferice sau cu toate dimensiunile apropiate, probabil din cauza felului în care preiau sarcina în contact și faptului că particulele sferice au tendința să se rostogolească mai ușor și nu să fie târâte în contact.
- nano particulele 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 stânjenire a circulației lubrifiantului, mai ales la intrarea în contact.

Grafenul este considerat un lubrifiant în ascensiune [11], [12], [13]. Totuși, potențialul grafenului ca lubrifiant rămâne neexplorat. Proprietățile lui pot varia mult, în funcție de mărimea foiței, forma ei; grosimea și densitatea de defecte ale grafenului modifică proprietățile mecanice și tribologice.

Testele sunt însă de scurtă durată și rezultatele nu pot fi extrapolate pe perioade lungi de timp, așa cum se cere în aplicații reale. Și din aceste rezultate s-a evidențiat necesitatea testării lubrifiantului formulat pentru că rezultatele diferă mult în funcție de mediu, condițiile de testare etc.

1.7. Concluzii privind aditivarea cu h-BN și grafen

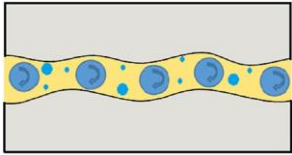
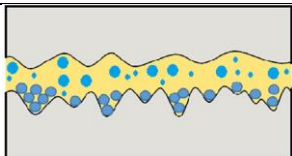

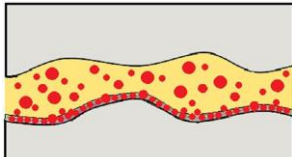
Din documentația studiată rezultă următoarele concluzii

- sunt raportate rezultate bune pentru aditivarea uleurilor vegetale cu modificatori de frecare și de uzură, dar sunt foarte rare cele cu referire la uleiuri vegetale aditivate [135],
- studiul experimental propus are șanse să formuleze lubrifianti nano aditivați cu h-BN, cu proprietăți tribologice îmbunătățite,
- pachetul de aditivi (h-BN + grafen) a fost propus de curând, doar în câteva articole, dar, din documentarea făcută, niciun cercetător nu a încercat introducerea acestui pachet într-un ulei vegetal.

Liu Y et al. [94] au produs un amestec de aditivi (h-BN + grafen) în ulei de bază mineral, observând o comportare mai bună la sarcini în domeniul sever, crescând valoarea sarcinii de gripare.

Tabelul 1.1 prezintă o descriere a mecanismelor care apar la lubrifierea cu fluide care conțin nanoparticule. Desenele sunt preluate din [132], [163], dar schițe similare sunt date și de Wu Y. Y. [155].

Tabelul 1.1. Mecanismele care apar în contactele cu nanolubrifianți [132]

Mecanismul	Shița	Avantaje	Dezavantaje
Rostogolirea nanoparticulelor între suprafețele corpurilor solide		- Reducerea frecării	- Fragmentare, - Zgâriere, - Dacă particulele nu-și păstrează o formă favorabilă rostogolirii, frecarea crește
Nivelarea texturii prin umplerea văilor foarte adânci cu particule		- Reducerea parametrilor de rugozitate - Umplerea văilor foarte adânci	- Depozite neuniforme pe suprafață, - Asperitățile înalte rămân neacoperite
Lustruire (un process abraziv lejer)		- Finisarea suprafețelor - Dispariția vârfurilor foarte înalte și ascuțite favorizează apariția și menținerea peliculei continue de fluid	- Uzură crescândă - Joc în creștere
Generarea unui tribostrat protector (continuu sau nu)		Reducerea deteriorărilor pe piesele solide Preluarea sarcinii mai uniform	- Pelicula poate fi non-uniformă, - film stability implies chemical reaction

Thampi et al. [149] au concluzionat următoarele.

- Utilizarea nano particulelor este raportată ca fiind benefică pentru îmbunătățirea caracteristicilor tribologice ale lubrifianților. Se afirmă că adăugarea de 0,1...0,5 wt% este suficient pentru îmbunătățirea semnificativă a proprietăților tribologice, dar nu oferă argumente în favoarea sau defavoarea altor concentrații.
- Alți autori au raportat rezultate promițătoare pentru 1% până la 2...3% nano aditivi. Evident, prețul lubrifianțului crește și, de multe ori, pachetul de nano aditivi este limitat de norme referitoare la toxicitate și/sau biodegradabilitate. Rezultate bune pentru aditiv adăugat în concentrație de 1%wt au obținut Cristea G.C [25], [27], [28], dar în ulei de soia, Ionescu T.F. [68], [70] cu ulei de rapiță ca ulei de bază, Ilie F. [67], Paleu V. [107], [108], [109].
- Prezența nano aditivilor în lubrifianți determină dezvoltarea unor mecanisme specifice de protecție a suprafețelor în contact, de reducere a uzurii și frecării [3], [113], [155]: rostogolirea nano particulelor, mecanismul de polișare, mecanismul de umplere a fundului texturii suprafețelor și formarea unei pelicule protectoare. În urma analizei unor lucrări [42] [68], s-a constatat că, în cazul nano aditivilor tip pulbere sau nano plachete, nu există o peliculă continuă sau discontinuă de protecție, ci doar o fixare a particulelor în profilul suprafețelor în mișcare și care acționează ca amortizori, cu preluare intermediară de sarcină, chiar în condiții de aglomerare sau fragmentare a lor.

Nano aditivarea pune problema stabilității dispersiilor, a sintezei nano aditivilor și a prețului acestora.

În anul 2021 a apărut în Tribology International o lucrare în care pachetul de aditivi (h-BN + grafen+ lichid ionic) a fost introdus într-un ulei sintetic, polialfaolefină 32, PAO, utilizând primii doi aditivi în concentrații mici, 0,05 wt% grafen + 0,1 wt% h-BN [101]. S-a folosit un tribometru bilă-pe-disc. Această lucrare, elaborată la câțiva ani de la fixarea temei pentru teza de doctorat, dovedește că interesul pentru acești aditivi a fost și este în atenția cercetătorilor.

Un model pentru un lubrifianț conținând grafen este prezentat de Zhang, et al. [166], sugerând că nano foițele de grafen se atașează de suprafețele solide, „șifonându-se” în contact, deplasându-se, forfecându-se sau rupându-se, dar menținând un strat foarte subțire de grafen, în dinamică. Concentrația de grafen nu pare să influențeze semnificativ coeficientul de frecare, dar WSD scade cu creșterea concentrației de grafen până la 0,06%, după care creșterea are o pantă foarte mică, cu cea mai mică împrăștiere a valorilor pentru 0,08% grafen, intervalul cu 0,6...1% grafen dând WSD cu variație mică. Valoarea cea mai mică pentru COF a fost obținută pentru uleiul cu PAO+0,1% h-BN și PAO cu h-BN și grafen. Și acești cercetători au observat un dezavantaj al acestor lubrifianți, sedimentarea aditivilor în timp.

1.8. Concluzii și obiectivele acestui studiu

Din literatura studiată, se observă următoarele tendințe:

- intensificarea cercetării utilizării uleiului de rapiță ca lubrifianț industrial, aditivat sau nu,
- formularea de lubrifianți pe bază de uleiuri vegetale aditate, cu încercarea de a evidenția particularitățile comportării tribologice și reologice ale acestora,
- producerea și introducerea în lubrifianți a nano aditivilor, cu rezultate încă contradictorii.

Obiectivele tezei sunt:

- evaluarea teoretică a regimului de lubrifiere pentru uleiul de rapiță, pentru parametri de lucru (sarcină, viteză, temperatură) și vâscozitate, și calculul grosimii minime a peliculei de ulei de rapiță, pentru o evaluare inițială a regimului de lucru (mixt sau cu peliculă),

- proiectarea unei tehnologii de laborator pentru aditivarea uleiului de rapiță cu h-BN, h-BN și grafen,

- proiectarea unei campanii de încercări, care să includă două regimuri, regim normal de lucru și regim sever, pe baza unui set de variabile (concentrația de nano aditiv, viteza de alunecare și sarcina pe tribosterul cu 4 bile),

- evaluarea comportării tribologice prin analiza unor parametri (coeficient de frecare, diametrul urmei de uzură și rata de uzură a urmei de uzură, temperatura în baia de lubrifianț),

- evaluarea rezultatelor și determinarea influenței concentrației de h-BN, a regimului de lucru (sarcină și viteză de alunecare), compararea rezultatelor pentru uleiul de rapiță, uleiul de rapiță cu 1% h-BN și uleiul de rapiță +1% h-BN +1% grafen,

- determinarea unor caracteristici de inflamabilitate pe suprafețe calde (cea mai mare temperatură pentru care trei teste repetate nu aprind uleiul, temperatura cea mai mică pentru care uleiul se aprinde, cel puțin un test din trei),

- diseminare prin participări la conferințe internaționale și naționale, publicarea de articole.

Organizarea tezei este prezentată sugestiv în Fig. 2.1.

Capitolul 2 Organizarea tezei

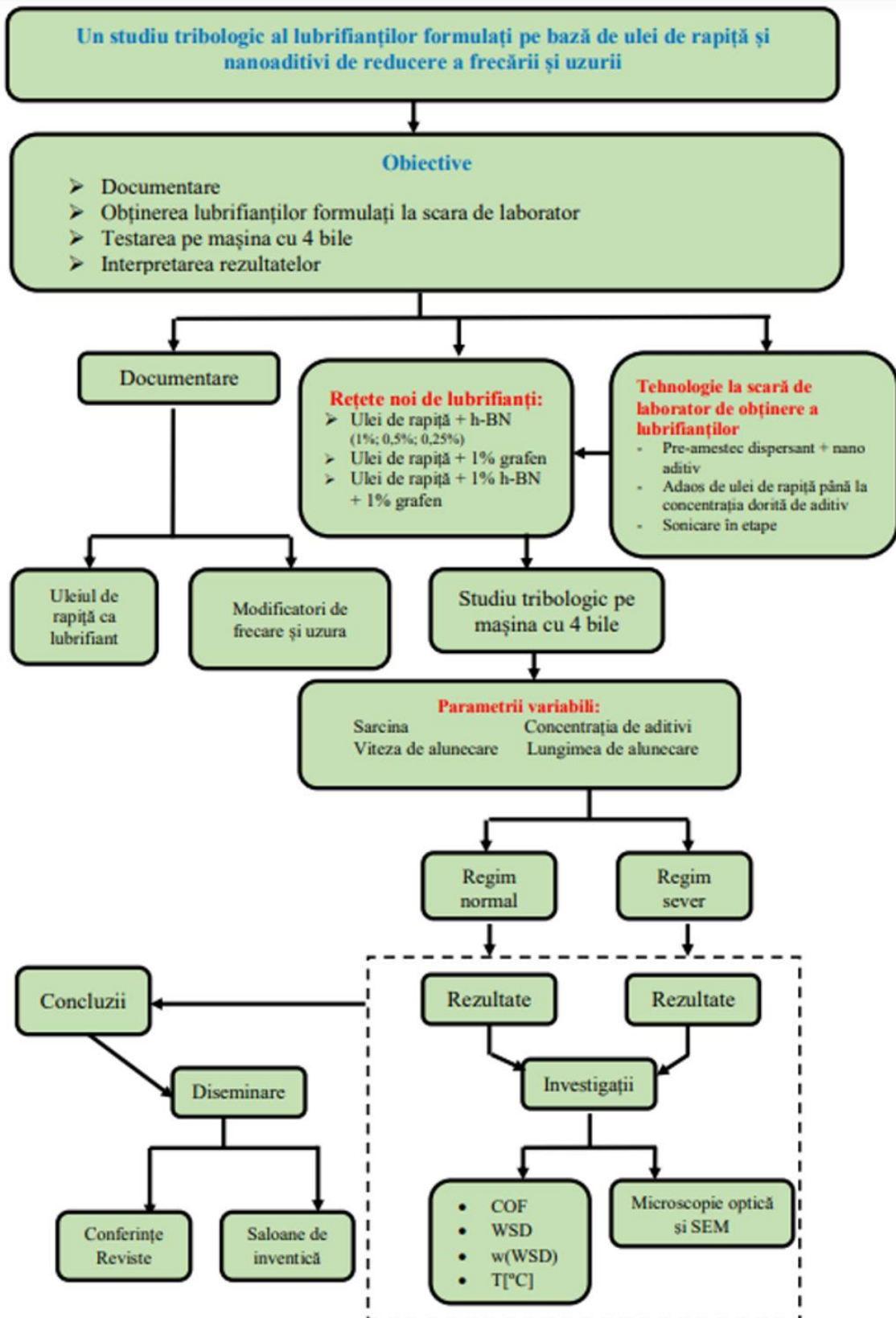


Fig. 2.1. Schema de organizare a tezei

Capitolul 3

Evaluarea regimului de lubrifiere pentru contactul bilă - bilă cu alunecare

3.1. Modelul de calcul al grosimii peliculei de fluid

Într-un tribosistem lubrifiat, filmul de fluid care se formează între cele două corpuri poate avea grosimi care pot varia între 10^{-10} m și 10^{-5} m [23], [33], [142]. Grosimea filmului de fluid este un parametru care caracterizează din punct de vedere tribologic, un contact, în cazul acestui studiu, un contact punctual.

Hamrock și Dowson [33], [59] au propus un model de calcul al grosimii peliculei, atât pentru valoarea minimă, cât și pentru valoarea grosimii în dreptul platoului dinaintea grosimii minime (numită și grosimea centrală a filmului de lubrifiant).

Din studiul modelului hidrodinamic de ungere se știe că pierderile laterale de fluid reduc portanța pentru o grosime dată a peliculei [33]. Deci, acest fenomen are un efect contrar celui observat în practică, în contactele greu solicitate (formarea unei pelicule portante).

Considerând un proces izoterm (specific regimului stabilizat), vâscozitatea dinamică a fluidului în contact rămâne o funcție dependentă doar de presiune:

$$\eta = \eta_0 e^{\alpha \cdot p} \quad (3.1)$$

Din soluțiile obținute prin metode numerice, pentru grosimea peliculei de fluid se conturează două observații foarte importante (Fig. 3.1).

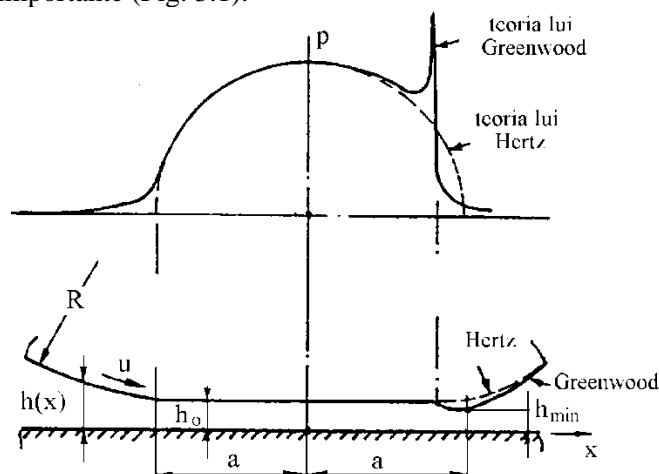


Fig. 3.1. Contactul elastohidrodynamic [85]

Pe cea mai mare parte a lățimii contactului ($2a$ în Fig. 3.1), presiunea este atât de mare, încât vâscozitatea este cu câteva ordine de mărime mai mare față de valoarea ei la presiune atmosferică. Deci, dacă dp/dx trebuie să aibă valori realiste (nu infinite), variația înălțimii peliculei trebuie să fie foarte mică, aproape zero (notată cu h_0). Cum în contactele greu încărcate, distribuția hertziană de presiuni este un model satisfăcător al presiunii reale, trebuie să existe gradienti mari de presiune lângă marginea zonei încărcate, spre interiorul ei, pentru a reduce presiunea la valoarea celei atmosferice.

La presiuni și vâscozități mici, caracteristice zonei de ieșire din contact, gradientii mari de presiune pot fi realizați numai dacă grosimea peliculei este redusă înspre zona de ieșire. Soluția numerică a ecuației prezintă un peak de presiune și o bombare a corpurilor în contact spre ieșirea din contact [33], [142].

În concluzie, grosimea peliculei și portanța contactului au fost obținute prin rezolvarea numerică a sistemului format din: ecuația Reynolds, legea deformațiilor elastice ale corpurilor solide, legea de variație a vâscozității cu presiunea.

Pentru contactul punctual se aplică următoarea formulă de calcul [33], [59], [105], fiind considerată valabilă pentru un număr mare de combinații de materiale în contact, inclusiv oțel pe oțel, și pentru presiuni maxime de până la 4 GPa.

$$h_{\min} = 3,63 \cdot R_e \cdot \left(\frac{U \cdot \eta_0}{E' \cdot R_e} \right)^{0,68} \cdot (\alpha \cdot E')^{0,49} \cdot \left(\frac{W}{E' \cdot R_e^2} \right)^{-0,073} \cdot (1 - e^{-0,68 \cdot k}) \quad (3.2)$$

h_{\min} – grosimea minimă a filmului de fluid; U – viteza relativă a solidelor la intrarea în contact;

$$U = \frac{(U_A + U_B)}{2} \quad (3.3)$$

U_A și U_B sunt vitezele corpurilor A și B; η_0 – vâscozitatea dinamică a fluidului, la presiunea normală; E' – modulul de elasticitate echivalent, ν_A , ν_B – coeficienții Poisson pentru corpurile A și B; R_e – raza echivalentă de curbură, α – coeficient de dependență a vâscozității de presiune sau coeficient de piezovâscozitate;

$$\alpha = \frac{0,0129 \cdot \ln(10^4 \cdot \eta_0)}{p_H^{0,25}}, \text{ [MPa}^{-1}\text{] [15], [50], [107]} \quad (3.4)$$

p_H – presiunea hertziană; W – sarcina normală în contact;

k – parametrul de elipticitate;

$$k = a/b \quad (3.5)$$

cu a – semiaxa mică a elipsei de contact; b – semiaxa mare a elipsei de contact.

Pentru contactul sferă – sferă, $k = 1$.

La tribotesterul cu patru bile, sarcina aplicată pe direcția axului mașinii se distribuie pe cele trei bile fixe. Sistemul are trei contacte sferă – sferă, cu alunecare, și trei contacte fixe, tot de tip sferă – sferă. Deci, contactul dintre două bile se caracterizează prin:

$$\text{- sarcina în contact} \quad W = \frac{F}{3 \cdot \cos(\alpha)} = \frac{F}{3 \cdot \cos(35,264^\circ)} \text{ [N]} \quad (3.6)$$

$$U_A \neq 0 \text{ (bila superioară, cu centrul pe axa mașinii)}$$

- viteza de alunecare

$$U = \frac{U_A}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{60} \cdot \frac{R_A}{\sqrt{3}} \text{ [m/s]} \quad (3.7)$$

în care F – sarcina aplicată pe direcția axului mașinii; n – turația arborelui principal al mașinii, implicit turația bilei fixe atașate arborelui mașinii printr-un sistem de prindere.

Hamrock și Dowson au determinat, într-un raport tehnic NASA, grosimea filmului de fluid în funcție de factori adimensionali [33], [60], [142]:

$$\text{- factorul grosimii peliculei} \quad H = \frac{h_{\min}}{R_e} \quad (3.8)$$

$$\text{- factor de viteză} \quad U = \left(\frac{U \cdot \eta_0}{E' \cdot R_e} \right) \quad (3.9)$$

$$\text{- factor de material} \quad G = (\alpha \cdot E') \quad (3.10)$$

$$\text{- factor de sarcină} \quad W = \left(\frac{W}{E' \cdot R_e^2} \right) \quad (3.11)$$

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

Pentru un contact între două solide sferice identice, ecuația (3.2) se rescrie astfel:

$$H = 3,63 \cdot U^{0,68} \cdot G^{0,49} \cdot W^{-0,073} \cdot (1 - e^{-0,68}) \quad (3.12)$$

În 1978, Hamrock și Dowson [60], au propus o clasificare a regimurilor de lubrifiere în funcție de comportarea materialelor în contact. Solidele pot fi rigide sau elastice, iar fluidul poate avea vâscozitatea constantă sau variabilă. Combinând variantele de solid cu variantele de fluid, se obțin patru regimuri de lubrifiere:

- **regim izovâscos-rigid (IVR)** (solide rigide – fluid cu vâscozitate constantă),
- **regim piezovâscos-rigid (PVR)** (solide rigide – fluid cu vâscozitate variabilă),

- **regim izovâscos-elastic (IVE)** (solide elastice – fluid cu vâscozitate constantă),
- **regim piezovâscos-elastic (PVE)** (solide elastice – fluid cu vâscozitate variabilă).

În proiectare se evaluează mai întâi ce tip de regim de ungere se generează pe baza datelor de proiectare, cunoscând proprietățile lubrifianțului fluid și ale triboelementelor solide.

Metoda de calcul a regimului de lubrifiere se face cu ajutorul unui set de parametri [142]:

$$- \text{ parametrul filmului de lubrifianț } \bar{H} = H \cdot \left(\frac{W}{U}\right)^2 \quad (3.13)$$

$$- \text{ parametrul de vâscozitate } G_V = \frac{G \cdot W^3}{U^2} \quad (3.14)$$

$$- \text{ parametrul de elasticitate } G_E = \frac{W^{8/3}}{U^2} \quad (3.15)$$

$$- \text{ parametrul de elipticitate, } k, \text{ (neschimbat)} \quad (3.16)$$

H este factorul grosimii filmului de fluid, dat în relația (3.8).

Pentru fiecare tip de regim, relațiile particulare pentru calculul grosimii adimensionale a filmului de fluid sunt [105], [142]:

- regimul izovâscos-rigid

$$\left(\bar{H}_{\min}\right)_{IVR} = 128 \cdot k^{\pi/2} \cdot \left[0,131 \cdot \arctg\left(\frac{k^{\pi/2}}{2}\right) + 1,683\right]^2 \cdot \left(1 + \frac{2}{3} \cdot k^{-\pi/2}\right)^{-2} \quad (3.17)$$

- regimul piezovâscos-rigid

$$\left(\bar{H}_{\min}\right)_{PVR} = 1,66 \cdot G_V^{2/3} \cdot \left(1 - e^{-0,68k}\right) \quad (3.18)$$

- regimul izovâscos-elastic

$$\left(\bar{H}_{\min}\right)_{IVE} = 8,70 \cdot G_E^{0,67} \cdot \left(1 - 0,85 \cdot e^{-0,31k}\right) \quad (3.19)$$

- regimul piezovâscos-elastic

$$\left(\bar{H}_{\min}\right)_{PVE} = 3,42 \cdot G_V^{0,49} \cdot G_E^{0,17} \cdot \left(1 - e^{-0,68k}\right) \quad (3.20)$$

Identificarea regimului de lubrifiere este importantă pentru evaluarea energiei consumate prin frecare și pentru a estima probabilitatea unei schimbări de regim de ungere, în cazul modificării stării suprafeței prin uzură și/sau a modificării unor parametri (temperatură, sarcină, viteză).

Fiind identificat regimul de lubrifiere și calculată grosimea adimensională a filmului de fluid, cu relația specifică regimului de lubrifiere, (3.17) – (3.20), grosimea minimă reală a acestuia este:

$$h_{\min} = \left(\bar{H}_{\min}\right) \cdot R_e \cdot \left(\frac{U}{W}\right)^2 \quad (3.21)$$

Metoda descrisă mai jos este prezentată teoretic și de Stachowiack [142] și Olaru [105]. Determinarea regimurilor de ungere se bazează pe următoarele ipoteze:

- regim de lubrifiere stabilizat (temperatură constantă, vâscozitate constantă la presiunea și temperatura de lucru, deci, și de calcul),
- modelul contactului lubrifiat este punctual, sferă pe sferă, cu alunecare, și este izoterm,
- contactul este complet lubrifiat (există suficient fluid încât în volumul analizat al contactului să nu existe decât materialele sferelor și fluidul de ungere),
- se consideră că nu se produce fenomenul de starvare a contactului.

Realizarea hărții pentru un contact punctiform se face într-un sistem de coordonate dublu logaritmice, cu parametrul adimensional de elasticitate G_E pe abscisă și cu parametrul adimensional de vâscozitate G_V pe ordonată. În Fig. 3.2 este dată o hartă a regimurilor de lubrifiere pentru uleiul de rapiță, la temperatura lubrifianțului de 37,8 °C.

Metoda de construire a hărților regimurilor de lubrifiere, pentru un contact determinat ca formă, prin elipticitate ($k = 1$ pentru contactul sferă – sferă) include următorii pași:

1. calcularea parametrului adimensional al grosimii filmului de fluid $((\bar{H}_{\min})_{IVR})$, cu relația (3.17),

2. parametrul $((\bar{H}_{\min})_{IVR})$, așa cum s-a calculat la pasul 1, se egalează cu parametrul adimensional al filmului de lubrifiant $((\bar{H}_{\min})_{PVR})$, dat de relația (3.18) și se determină parametrul adimensional de vâscozitate $G_{V,1}$:

$$G_{V,1} = \left[\frac{(\bar{H}_{\min})_{IVR}}{141 \cdot (1 - e^{-0,0387 \cdot k^{\pi/2}})} \right]^{1/0,375} \quad (3.22)$$

3. Pentru $k = 1$ impus, cu valoarea adimensională a grosimii filmului de fluid $((\bar{H}_{\min})_{IVR})$, calculată la pasul 1, și cu valoarea parametrului adimensional de viteză $G_{V,1}$ calculată la pasul 2, se calculează parametrul de elasticitate $G_{E,1}$:

$$G_{E,1} = \left[\frac{(\bar{H}_{\min})_{IVR}}{3,42 \cdot G_{V,1}^{0,49} \cdot (1 - e^{-0,68 \cdot k})} \right]^{1/0,17} \quad (3.23)$$

Se obține punctul $A_{1,1}$, de coordonate $G_{E,1}$ și $G_{V,1}$, care este primul punct al curbei de delimitare dintre regimurile de ungere PVE și PVR. Se desenează granița dintre regimul IVR și regimul PVR, printr-o linie orizontală prin punctul $A_{1,1}$ până în axa ordonatelor.

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

$$G_{E,2} = \left[\frac{(\bar{H}_{\min})_{IVR}}{8,70 \cdot (1 - 0,85 \cdot e^{-0,31 \cdot k})} \right]^{1/0,67} \quad (3.24)$$

5. Cu aceiași parametri de la pasul 4, împreună cu valoarea lui $G_{E,2}$, se calculează un nou parametru de vâscozitate $G_{V,2}$:

$$G_{V,2} = \left[\frac{(\bar{H}_{\min})_{IVR}}{3,42 \cdot G_{E,2}^{0,17} \cdot (1 - e^{-0,68 \cdot k})} \right]^{1/0,49} \quad (3.25)$$

Rezultă punctul $A_{1,2}$, de coordonate $G_{E,2}$ și $G_{V,2}$. Punctul $A_{1,2}$ este primul punct al curbei de separare 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 desenează granița dintre regimurile IVR și IVE, printr-o linie verticală prin punctul $A_{1,2}$ până în axa absciselor.

6. Se alege o altă valoare pentru $((\bar{H}_{\min})_{IVR})$, mai mare decât cea anterioară și se repetă pașii de la pasul 2 la pasul 5, obținându-se punctele $A_{i,1}$ și $A_{i,2}$. Punctele $A_{1,1}$, $A_{2,1}$, ..., $A_{i,1}$ se unesc, curba rezultată fiind granița dintre regimurile PVR și PVE. Punctele $A_{1,2}$, $A_{2,2}$, ..., $A_{i,2}$ determină printr-o linie dreaptă granița dintre regimurile PVE și IVE.

3.2. Regimuri de lubrifiere, calculate pentru contactul cu alunecare, sferă-sferă, lubrifiat cu ulei de rapiță

Pentru uleiul de rapiță (identificat prin vâscozitatea dinamică la temperatura t , s-a calculat regimul de lubrifiere pentru regimurile de testare). Regimul de testare este particularizat prin viteza de alunecare și forța aplicată pe axul mașinii, adică pe bila fixă. Calculele s-au efectuat pentru seturi (F , v), cu valorile care s-au folosit și pentru campania de testare: pentru viteză de alunecare $v = 0,23$ m/s, $v=0,38$ m/s, $v=0,53$ m/s, $v = 0,69$ m/s și $v= 0,84$ m/s și pentru forță ($F = 100$ N, $F = 200$ N și $F = 300$ N).

Autorul a utilizat un program în Excel, realizat împreună cu d-l conferențiar dr. ing. Constantin Georgescu [46], [47], care calculează rapid grosimea minimă de fluid și parametri necesari desenării hărților regimurilor de ungere. Pot fi introduse caracteristici de material pentru bile, de lubrifiant (vâscozitate, ca valoare dependentă de o temperatură constantă – cea caracteristică regimului stabilizat, și presiune prin α), viteza de alunecare, sarcina.

Harta regimurilor de ungere s-a trasat în ipoteza că funcționarea contactului lubrifiat se face în regim stabilizat, adică fără variații ale sarcinii și vitezei, și în condiții de funcționare izotermă. Dacă se analizează temperaturile uleiului de rapiță, în baia cupei bilelor, se observă că valorile de temperatură selectate sunt regăsite și în datele experimentale: ~ 40 °C pentru sarcina de $F=100$ N, în intervalul vitezelor de $0,23...0,53$ m/s, ~ 50 °C, în același interval de viteze de $0,23...0,53$ m/s, dar pentru sarcina de $F=200$ N și 300 N, 60 °C pentru viteza de $0,69$ m/s la $F=200$ N și $F=300$ N și pentru viteza $v=0,84$ m/s la $F=200$ N.

Pentru contactul punctiform, pentru uleiul de rapiță în tribotesterul cu patru bile, regimul de lubrifiere este de tip **piezovâscoelastic (PVE)**. Poziționarea punctelor determinate pentru fiecare set (F , v , $\eta_{\text{lubrifiant}}^{(t)}$) este foarte aproape de granița dintre regimul PVE și regimul IVE, apropiat de regimul izovâscoelastic (IVE). Presiunea maximă în contact, calculată cu relația lui Hertz este de 2185 MPa pentru sarcina $F=100$ N, 2753 MPa pentru $F=200$ N și 3151 MPa pentru $F=300$ N.

Tabelul 3.1. Vâscozități dinamice pentru uleiul de rapiță, la temperaturi diferite [39], [104]

Temperatura [°C]	Vâscozitate dinamică [cP]
37,8	0,0449
48,7	0,0303
60	0,0214

Tabelul 3.1 prezintă valorile vâscozității dinamice a uleiului de rapiță, selectate din literatură, pentru anumite temperaturi. Dependența vâscozității dinamice de temperatură este similară pentru uleiurile vegetale și, deși la temperatura camerei, unele uleiuri au valori mai mari (cum este cazul uleiului de Lesquerilla, cu o vâscozitate de ~ 3 ori mai mare la temperatura ambiantă), la $100...110$ °C este doar puțin mai mare față de cea a uleiului de rapiță și cea a uleiului de susai. Problema este că sursa de ulei de Lesquerilla și de susai nu este în cantități mari, așa cum este cazul uleiului de rapiță.

Figura 3.3 prezintă un detaliu al hărții din Fig. 3.2, cu aceeași legendă, pentru a se observa mai bine poziționarea regimurilor de încercare pe tribotesterul cu 4 bile.

Dacă uleiul de rapiță este utilizat într-un regim stabil la 60 °C, se poate observa că sarcina are doar o mică influență asupra grosimii minime teoretice ale peliculei, ceea ce înseamnă că variațiile de sarcină în acest interval permit să aibă aproape același regim pentru tribosistem. Astfel, dacă se compară valoarea h_{min} pentru $F=300$ N cu cea pentru $F=100$ N (cu aceeași viteză de $0,83$ m/s, la 60 °C), creșterea forței produce doar o scădere de 12% a h_{min} .

Figura 3.4 prezintă grafice ale grosimii minime a uleiului de rapiță, h_{min} , în funcție de viteza de alunecare și de sarcina pe axul mașinii cu patru bile.

Din campania de testare pe mașină cu patru bile, valorile medii ale coeficientului de frecare pentru două teste au și valori scăzute, sub 0,1, ceea ce înseamnă că s-ar putea genera o peliculă completă, așa cum se prevede din harta regimului de lubrifiere, pentru 60 °C.

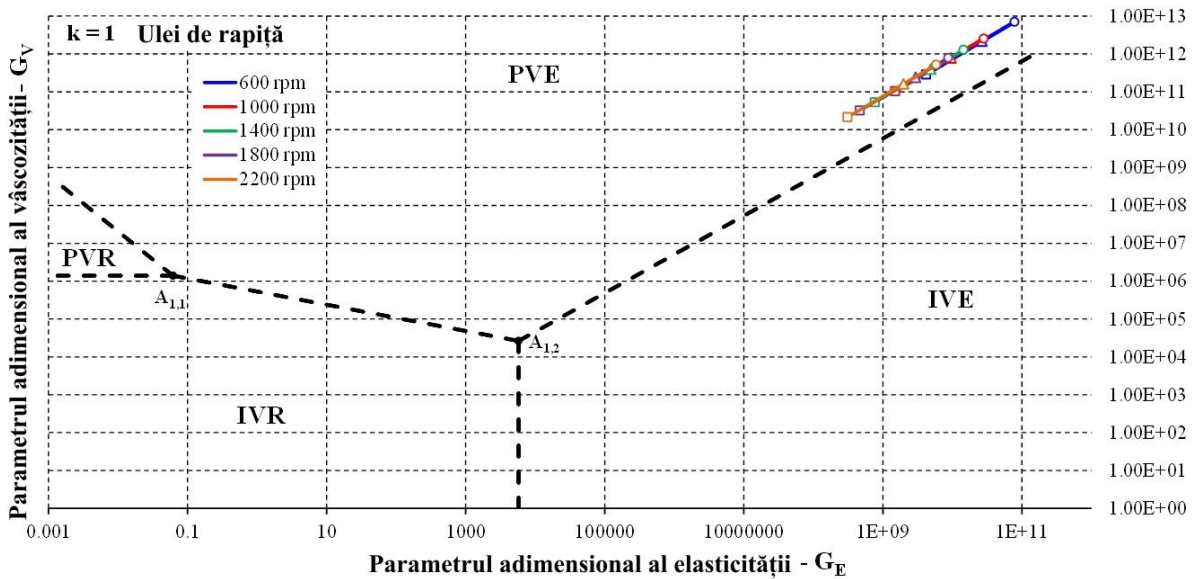


Fig. 3.2. Harta regimurilor de lubrifiere pentru uleiul de rapiță, regim izoterm ($37,8\text{ }^\circ\text{C}$)
 Legendă: viteze de alunecare: albastru 600 rpm ($v=0,23\text{ m/s}$), roșu 1000 rpm ($v=0,38\text{ m/s}$), verde 1400 rpm ($v=0,53\text{ m/s}$), magenta 1800 rpm ($v=0,69\text{ m/s}$) și maro 2200 rpm ($v=0,84\text{ m/s}$), simbolurile pentru sarcina pe axul mașinii cu 4 bile: o pentru $F=100\text{ N}$, Δ pentru $F=200\text{ N}$ and \square pentru $F=300\text{ N}$

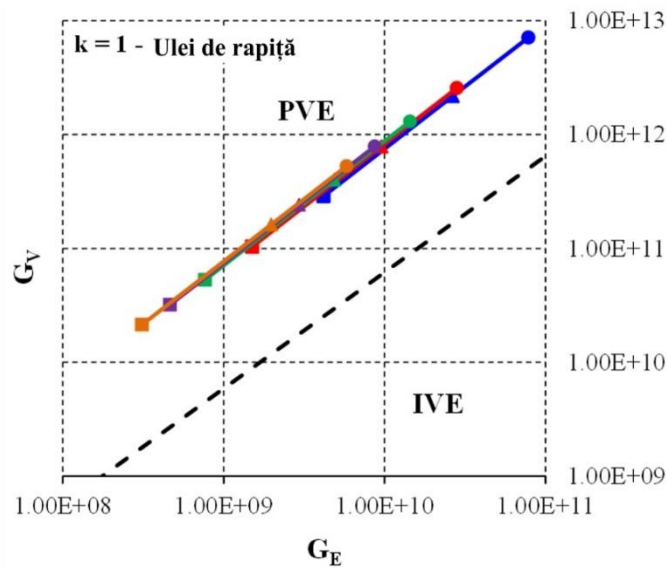


Fig. 3.3. Detaliu al hărții regimurilor de lubrifiere pentru uleiul de rapiță, din Fig. 3.6

3.3. Calculul grosimii minime a filmului de fluid

S-a calculat grosimea minimă a peliculei de fluid pentru uleiul de rapiță, pentru aceleași intervale de viteză și forță ca la testarea pe mașina pe patru bile. Grosimea minimă a filmului de fluid este mai mult influențată de viteza relativă în contact și de vâscozitatea fluidului, adică de parametrul de viteză U .

Dacă se compară cele două grafice din Fig. 3.5, se constată:

- forma curbelor este similară,
- grosimea minimă, teoretică, a peliculei de fluid este de ordinul 10^{-8} m ,
- influența forței în contact este mai redusă comparativ cu influența vitezei asupra grosimii minime a peliculei de ulei de rapiță,
- la cele trei temperaturi analizate pentru uleiul de rapiță în contact, grosimea minimă cea mai mare se obține pentru viteza de alunecare cea mai mare ($v=0,84\text{ m/s}$) și scade ușor cu forța,

- temperatura are o influență puternică asupra grosimii minime de ulei de rapiță, h_{min} (38,9°C) este de aproximativ o dată și jumătate mai mare față de h_{min} (48,9°C),
- viteza are o influență mai mică la temperatură mai mare sau, altfel spus, are o influență mai mică pentru fluide cu vâscozitate dinamică mică.

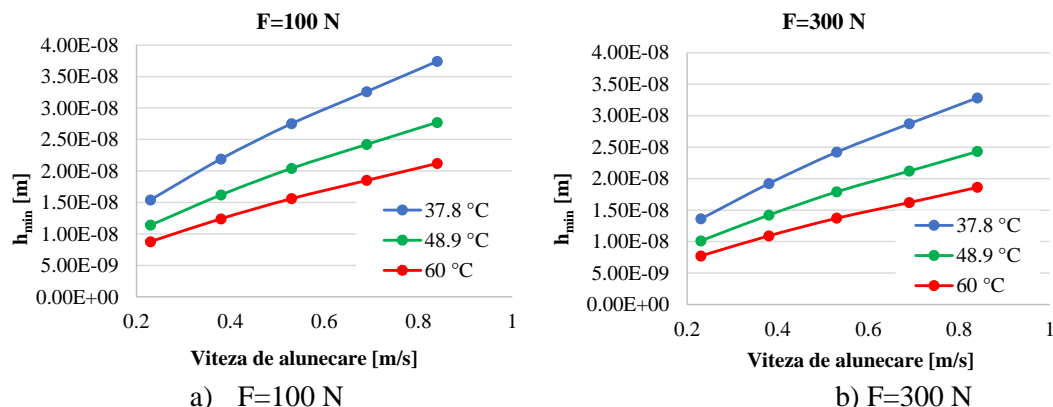


Fig. 3.4. Dependenta grosimii minime a filmului de fluid, calculate teoretic în funcție de viteza de alunecare și temperatura stabilizată pentru a) 100 N, b) 300 N (pentru un contact punctual)

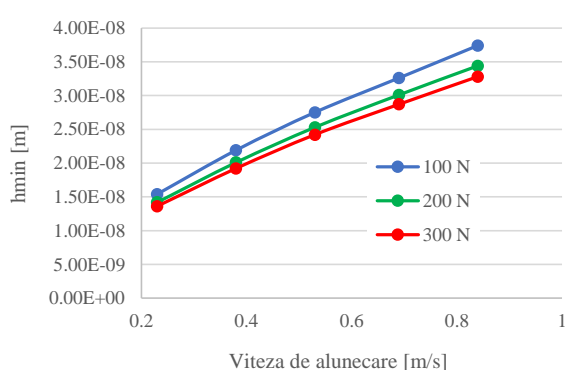


Fig. 3.5. Grafice ale grosimii minime a filmului de ulei de rapiță, la temperatura de 38,9 °C (regim stabilizat)

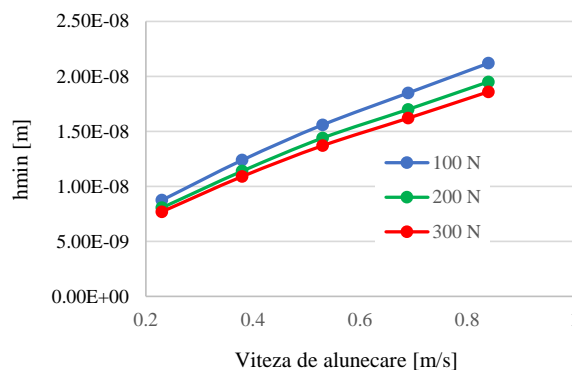


Fig. 3.6. Grosimea minimă a filmului de ulei de rapiță, la temperatura de 60 °C (regim stabilizat)

Grosimea filmului de fluid este influențată în mai mică măsură de forța axială [33],

Figura 3.6 prezintă influența vitezei de alunecare asupra grosimii minime, teoretice, a peliculei de ulei de rapiță, considerând forța de solicitare constantă. Faptul că aceste curbe se translează în jos pentru temperaturi din ce în ce mai mari ale uleiului, înseamnă că pe intervalul studiat de viteze de alunecare, regimul de ungere nu se modifică. Figura 3.4 arată influența temperaturii regimului stabilizat asupra grosimii minime de lubrifianț. Aceiași concluzie poate fi formulată: pe intervalul de temperaturi studiat, regimul de funcționare teoretică a tribosistemului nu se modifică. Pentru $F=300$ N, se observă că cea mai mare grosime a peliculei se obține pentru cea mai mare viteză de alunecare, tendință care este în concordanță cu modelul și calculele efectuate de Dowson și Higginson [33].

3.4. Concluzii asupra regimurilor teoretice de lubrifiere cu ulei de rapiță

Pe hărțile regimurilor s-au poziționat regimurile de lubrifiere caracterizate prin setul (F, v) , cu aceleași valori ale forței și vitezei ca la testare și pentru trei temperaturi (37,8 °C, 48,9 °C și 60 °C). Uleiul de rapiță generează în tribosistemul cu patru bile un regim de lubrifiere piezovâscoelastic (PVE).

Utilizând vâscozitatea dinamică a uleiului de rapiță la anumite temperaturi (determinate la sfârșitul testului) și coeficientul de piezo-vâscozitate, așa cum a fost raportate în literatura de specialitate, s-a calculat grosimea minimă teoretică a filmului de ulei. Pentru uleiul de rapiță, grosimele

minime, calculate ale filmului de fluid sunt foarte apropiate și comparabile cu valoarea rugozității Ra a suprafețelor inițiale în contact. S-a calculat grosimea minimă teoretică a peliculei de ulei de rapiță pentru parametrii regimului de lucru (similar celui avut la testele reale ($F=100...300$ N, $v=0,23...0.84$ m/s și temperatura uleiului de rapiță în cupa bilelor $38,9$ °C și 60 °C) (Fig. 3.7).

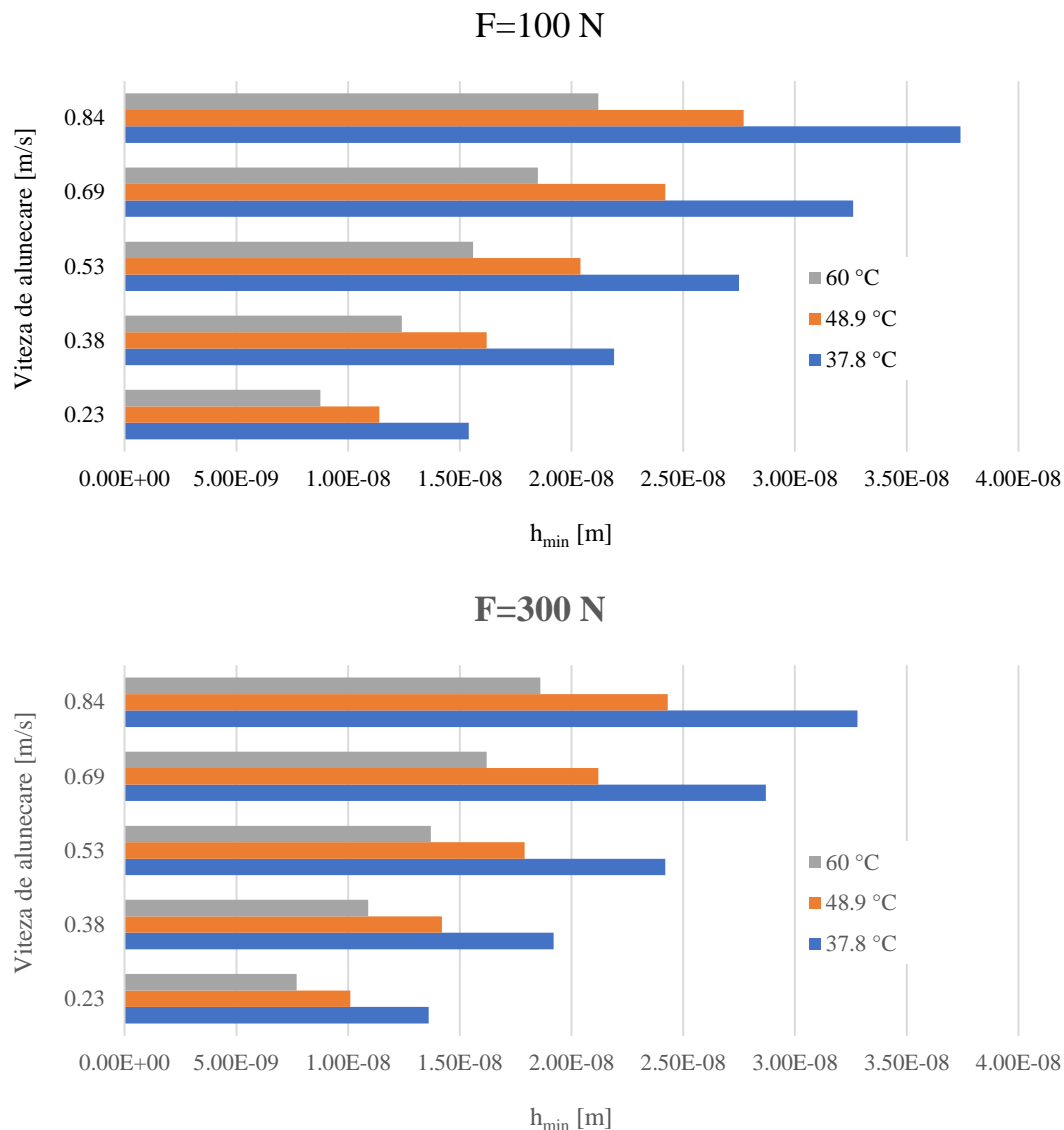


Fig. 3.7. Comparație între valorile grosimii minime, teoretice, a peliculei de lubrifiant pentru intervale de viteză de alunecare, temperatură și sarcină

Din rularea modelului teoretic, descris mai sus, pentru intervale de forță, viteză de alunecare și temperatură, se constată (Fig. 3.7):

- uleiul de rapiță poate forma peliculă în anumite condiții de lucru; se recomandă ca suprafețele în contact să fie cât mai fine, pentru a nu avea asperități care să întrerupă pelicula de lubrifiant;
- influența temperaturii: creșterea temperaturii lubrifiantului în contact determină micșorarea vâscozității fluidului, iar acest proces de reducere a vâscozității uleiului participă la micșorarea grosimii minime teoretice a peliculei de fluid,
- influența vitezei: la aceeași temperatură și la aceeași forță în contact, creșterea vitezei se manifestă prin creșterea grosimii minime,

Capitolul 3
Evaluarea regimului de lubrifiere
pentru contactul bilă - bilă cu alunecare

- influența sarcinii: la creșterea forței în contact, la aceeași temperatură și viteză, grosimea minimă a filmului de ulei scade, dar influența sarcinii este mai mică decât influența vitezei de alunecare.

Dacă se ia în considerare rugozitatea raportată de [103] pentru bilele SKF, Ra=0,018...0,035 μm, și relația pentru evaluarea regimului lubrifiat, prin parametrul λ

$$\lambda = \frac{h_{\min}}{\sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2}} = \frac{h_{\min}}{1,15 \cdot \sqrt{R_{a1}^2 + R_{a2}^2}}, \quad (3.26)$$

în care h_{\min} – grosimea minimă a peliculei de lubrifiant, [m]; R_{q1} , R_{q2} – abaterile medii pătratice ale înălțimilor rugozităților celor două suprafețe în contact, [μm], [142], se obțin valorile din Tabelul 3.2. Numărătorul are valori între 0,02927 și 0,05692 μm.

Tabelul 3.2. Valori teoretice ale paramterului λ

Caz	Viteză [m/s]	Forță [N]	Temperatura [°C]	h_{\min} [μm]	λ	
					min	max
Caz 1	0,23	100	37,8	$1,54 \times 10^{-2}$	0,270	0,5185
Caz 2	0,84	300	37,8	$3,28 \times 10^{-2}$	0,5762	1,1206
Caz 3	0,23	100	60	$0,876 \times 10^{-2}$	0,1539	0,299
Caz 4	0,84	300	60	$1,86 \times 10^{-2}$	0,326	0,6354

Din aceste calcule teoretice ar rezulta că regimul de lucru al tribosistemului ar fi mixt sau limită, dar, așa cum se poate observa din valorile coeficientului de frecare, obținute experimental, pentru unele seturi (v, F) de teste, acest paramteru coboară la 0,05...0,08, valori specifice regimului cu peliculă de fluid (EHD). Acest fapt se argumentează prin faptul că deformațiile elastice și uzura modifică configurația contactului (în special raza echivalentă de curbură crește), ceea ce favorizează generarea peliculei.

Capitolul 4

Campania de testare pe mașina cu patru bile și lubrifianții elaborați

4.1. Evaluarea caracteristicilor tribologice ale lubrificațiilor cu mașina cu patru bile

Încercările și măsurătorile pentru caracteristici tribologice, efectuate în laborator, sunt recomandate pentru lubrifianți nou formulați, dar și pentru controlul calității produselor deja existente pe piață [50], [65], [142], fiind aplicate pe scară largă în activitățile industriale și de cercetare.

Pentru lubrifianții (uleiuri sintetice, minerale, vegetale) la care proprietățile au fost îmbunătățite prin includerea aditivilor, testarea este necesară din următoarele motive:

- includerea uleiurilor noi pe piață, în diferite grupe și nivele de calitate și recomandări asupra utilizării lor [121], [122];
- verificarea uleiului de bază, a caracteristicilor aditivilor;
- verificarea uleiului la livrare;
- existența surselor de contaminare cu apă sau alte impurități;
- compararea mai multor lubrifianți, în aceleași condiții de testare.

Prețul studiilor de cercetare pentru un lubrifiant crește semnificativ pentru încercările făcute în condiții apropiate de realitate, comparativ cu cele inițiale, realizate în laborator. Pentru reducerea cheltuielilor de cercetare, specialiștii [31], [50], [142] recomandă începerea cercetării în laborator, pe tribotestere simple, și cu condiții controlate riguros. Aceste testere nu simulează în totalitate setul de condiții în care este exploatat sistemul real. Dar sunt utile, deoarece permit un control riguros al parametrilor și o monitorizare precisă și continuă a acestora.

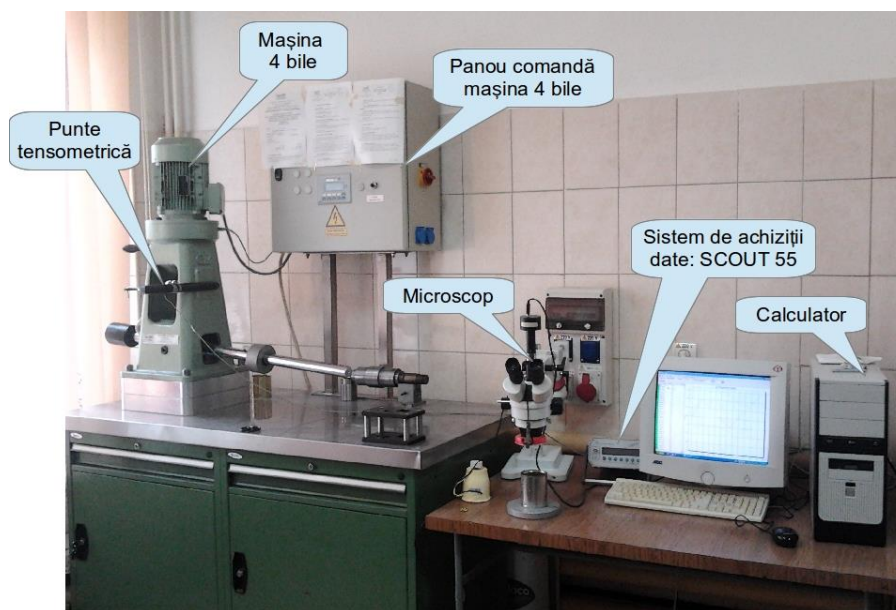


Fig. 4.1. Mașina cu patru bile și sistemul de achiziții de date (imagine de ansamblu)
(Laboratorul „Lubritest” al Universității „Dunărea de Jos” din Galați)

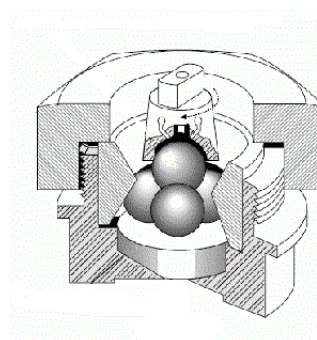
În Fig. 4.1 este prezentată mașina cu patru bile din centru de cercetare „Mecanica și Tribologia Stratului Superficial” al Universității „Dunărea de Jos” din Galați, cu încărcare maximă de 6000 N (realizată de compania Hansa Press und Maschinenbau GmbH, Germany). Mașina are în componență: motor electric care poate varia turația axului principal de la 10 rpm până la 5800 rpm, corpul mașinii, sistemul de încărcare, panoul pentru reglare și monitorizare, banc-suport. Sistemul de măsurare și monitorizare a momentului rezistent (de frecare) a fost realizat în cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați și calibrat de autor.

Figura 4.2 prezintă ansamblul cupei și pârghiei de încărcare. Parametrii măsurabili sunt momentul de frecare, diametrul urmei de uzură (WSD) și temperatura în baia de lubrifianți; cu valorile momentului de frecare înregistrat se poate calcula coeficientul de frecare, ținând seama de brațul forței de frecare. Mașina cu patru bile poate fi deservită de un microscop, pentru măsurarea urmelor de uzură, în mod

obișnuit cu o precizie de $\pm 0,01$ mm, și de un cronometru automat, care poate înregistra timpul cu o precizie de 0,2 s.



a) Cupa bilelor cu componentele de fixare și pârghia de strângere



b) sistemul de fixare a celor patru bile în timpul încercării

Fig. 4.2. Ansamblul de fixare a celor 3 bile

Diametrul celor patru bile pentru un test este de 12,7 mm. Bilele sunt realizate de firma SKF, din oțel pentru rulmenți (oțelul aliat cu crom AISI 52100 — EN 10027 100CR6 (1.3505), marca 20), special tratate, având: o toleranță mică a diametrului ($\pm 0,0005$ mm), o deviație de la formă de 0,5 μm , o variație a diametrului de 0,5 μm pe o bilă și de 1 μm pe un set de 4 bile, duritate mare (60...66 HRC) și o calitate deosebită a suprafeței ($R_a = 0,02...0,032$ μm).

4.2. Procedura de testare

SR EN ISO 20623:2018 [185] specifică trei condiții de testare diferite, după cum urmează: testul A pentru indicele sarcinii de uzură (LWI), testul B pentru curba uzură-sarcină și testul C pentru uzură. În explicarea procedurii de testare s-au păstrat notațiile și denumirile din [185].

Procedura generală constă din următoarele operații

- Se verifică dacă mașina și cupa bilelor dacă sunt curate.

a) Plasați cupa bilelor pe dispozitivul de asamblare. Puneți trei bile curate în cupă, țineți-le în poziție cu inelul de fixare, și asigurați ansamblul prin strângerea piuliței cu un moment de $68 \text{ Nm} \pm 7 \text{ N}\cdot\text{m}$. Introduceți suficient lichid eșantion (8 ml până la 10 ml) pentru a acoperi bilele fixe cel puțin cu 3...5 mm. Plasați inelul de strângere, înfiletați în jos piulița de strângere și verificați dacă nivelul lubrifianțului depășește bilele fixe. Se folosesc patru bile noi și o cantitate proaspătă din fluidul de testare pentru fiecare încercare.

Se fixează o bilă curată în dispozitivul de prindere a bilei superioare și se verifică dacă nu se poate roti cu mâna în dispozitivul de fixare. Se potrivește dispozitivul de prindere în conul de la capătul arborelui motorului. Se montează ansamblul cupei cu bile, central, sub arborele principal, bilele fixe fiind în contact cu cea de-a patra. Se plasează discul de montare dintre rulmentul axial și cupă astfel încât, când cupa este lăsată pe poziție, aceasta să se așeze ferm pe disc și să fie liberă să se rotească odată cu el. Pentru mașini cu o pârghie de încărcare, masele constau dintr-un set de inele de diferite valori, care sunt localizate pe găuri prelucrate în pârghia mașinii.

b) Aplicați sarcina utilizând dispozitivul de încărcare fixat pe mașină (pârghia de încărcare plus o greutate), având grijă să evitați încărcarea cu șoc deoarece poate deforma bilele permanent. Verificați ca cele trei bile inferioare să se centreze pe bila superioară. Este permis ca rotirea să înceapă înainte de aplicarea sarcinii, dar condiția de pornire trebuie specificată în raportul încercării. Aceasta are efectul de a reduce deteriorarea ariilor contactului pe durata primelor rotații ale bilei superioare și de a evita vibrațiile.

c) Porniți motorul să funcționeze la turația dorită, cronometrul și dispozitivul de înregistrare a momentului rezistent (de frecărie). Pentru mașini prevăzute cu cronometre integrate, cum este cazul mașinii cu 4 bile din Centrul de cercetare „Mecanica și Tribologia Stratului Superficial”, selectați durata cerută a testului. Acționați comutatorul motorului și cronometrul simultan; înregistratorul pentru frecare trebuie, de asemenea, să fie comutat pe deschis. Verificați să se asigure că viteza de rotație este în

intervalul dorit. Lăsați mașina să funcționeze pentru durata de timp stabilită, fie oprind mașina manual, fie folosind un cronometru integrat.

d) Deconectați înregistratorul și înlăturați sarcina de pe bile prin înlăturarea sarcinii aplicate (ridicând brațul pârghiei și blocând-o pe poziție). Scoateți cupa din mașină. Scurgeți cantitatea de lubrifianț testat din cupă și clătiți ansamblul cu un solvent de curățare. Scoateți bilele, spălați-le cu un solvent de curățare, uscați-le și puneți-le într-un recipient marcat corespunzător pentru a măsura ulterior diametrele urmelor. Înregistrați valorile de la dispozitivul de înregistrare a frecării. Se păstrează și uleiul uzat dacă se dorește analiza acestuia.

e) Curățați piulița de blocare, inelul de blocare etc., pentru a fi pregătite pentru noul test. Scoateți clema de fixare a bilei superioare din mașină și scoateți bila din locașul ei cu ajutorul unei pensete din oțel durificat și un ciocan. Curățați clema de fixare cu atenție.



a) pregătirea cupei cu bile



b) reglarea regimului de lucru
(timp și turație)



c) extragerea lubrifianțului și
bilelor din cupă, după testare

Fig. 4.3. Momente din procedura de testare

Repețați procedura de mai sus (câteva etape fiind date în Fig. 4.3), folosind alte noi patru bile și o porțiune de fluid nou de testat pentru fiecare test, pentru toate determinările și sarcinile diferite cerute pentru a completa o campanie de testare. Figura 4.3 prezintă momente din procedura de testare (aici pentru uleiul de rapiță aditivat cu h-BN).

4.3. Parametrii tribologici măsurabili prin teste pe mașina cu patru bile

Această cercetare a avut în obiectiv studiul câtorva parametri tribologici (coeficientul de frecare, ca evoluție în timp și valoare medie, și doi parametri dependenți de diametrul mediu al urmei de uzură pe bilele fixe).

Forța de frecare a fost măsurată cu un sistem format dintr-o punte tensometrică (conectată între brațul mașinii cu patru bile și brațul cupei bilelor), al cărui semnal a fost preluat de un sistem de achiziție de date (tip scout) și apoi transmis la un computer. Forța de frecare este afișată în timp real pe ecranul computerului. Achiziția și prelucrarea datelor s-a făcut cu soft-ul CATMAN[®] EXPRESS 4.5. Detalii sunt date și în [25], [139]. Pornind de la valorile forței de frecare, s-au determinat momentul de frecare și coeficientul de frecare.

În cazul particular al încercării pe mașina cu 4 bile, uzura se poate evalua și prin rata de uzură a diametrului urmei de uzură pentru că este ușor de calculat și de comparat cu teste efectuate pe același tribosistem (doar prin schimbarea lubrifianțului și/sau a regimului de lucru).

Rata de uzură a diametrului urmei de uzură se calculează în această lucrare cu formula

$$w(\text{WSD}) = \frac{\text{WSD}}{F \cdot L} \quad [\text{mm}/(\text{N} \cdot \text{m})] \quad (4.1)$$

în care WSD este diametrul mediu al urmei de uzură pentru un test efectuat, F este sarcina aplicată la axul mașinii, iar L este distanța de alunecare, determinată ca produsul dintre viteza de alunecare, calculată între bila fixă și bila rotitoare și durata testului.

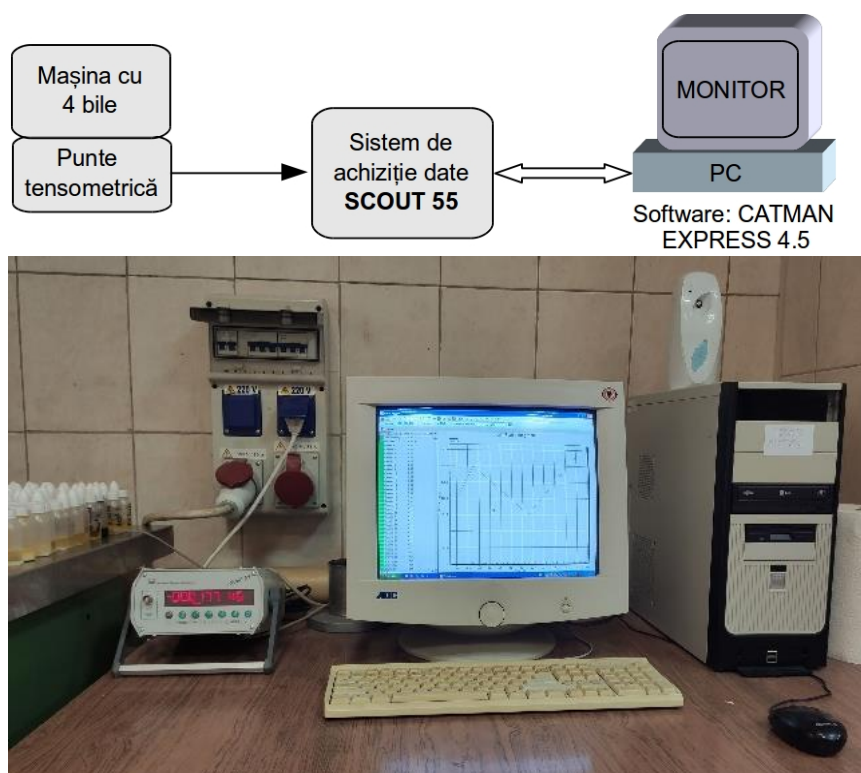


Fig. 4.4. Schema bloc a sistemului de achiziție date, așa cum a fost realizată Șolea L. C. [25], [139]

Figura 4.5 arată graficul coeficientului de frecare (COF) pentru toate valorile înregistrate de sistemul de achiziție pe durata testului (aici 7200 de valori, pentru un test de 1 h, adică o eșantionare de 2 valori pe secundă). Această eșantionare s-a păstrat pentru toate testele efectuate, indiferent de durata sau distanța de alunecare a testului. Această reprezentare este greu de evaluat în practică și specialiștii folosesc medii alunecătoare pe diverse intervale de date. În această lucrare, media alunecătoare s-a calculat cu 100 valori succesive (curba neagră din Fig. 4.5).

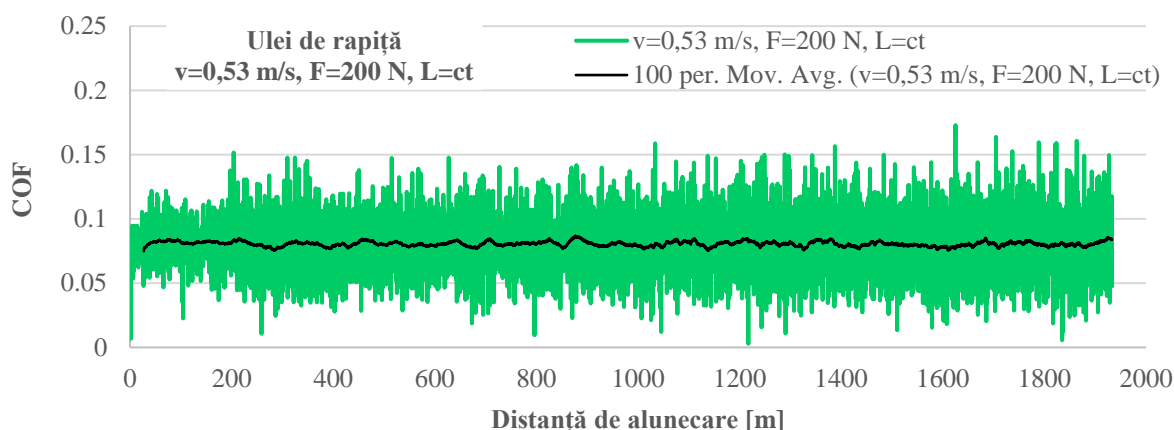


Fig. 4.5. Graficul COF pentru toate valorile înregistrate de sistemul de achiziție de date (exemplu este pentru un test cu ulei de rapiță neaditivat, testat la viteza de alunecare între bile de 0,53 m/s și cu o forță $F=200$ N pe axul mașinii cu 4 bile)

Repetabilitatea este exemplificată în Fig. 4.6: curbele COF sunt apropiate și similare ca formă, pentru aceleași condiții de încercare. Din experiența autorului și a echipei care a lucrat pe mașina cu 4 bile [29], [43], [68], [139], s-a constatat că pentru sisteme cu mișcare de alunecare sunt suficiente 2...3 teste pentru a obține rezultate fiabile.

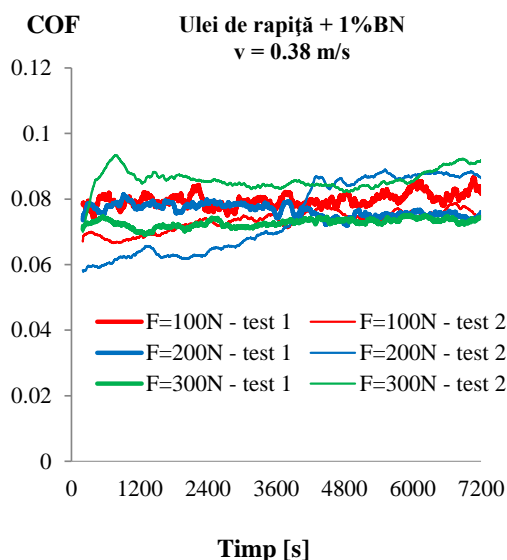


Fig. 4.6. Un exemplu de grafice ale coeficientului de frecare (COF), pentru două teste executate în aceleași condiții, pentru forțe diferite

4.4. Elaborarea lubrifianților pe bază de ulei de rapiță și nano aditivi

Lubrifianții testați pentru această cercetare sunt pe bază de ulei de rapiță brut, de la Expur București, aditivați cu nano particule de h-BN, în diverse concentrații (0,25 wt%, 0,5 wt% și 1,0 wt%) și grafen (1,0 wt%), și un pachet de aditivi (1,0 wt% grafen+1% h-BN).

Compoziția în acizi grași a uleiului de rapiță, analizat, este dată în Tabelul 4.1 și a fost efectuată la firma Expur București, cu ajutorul unui cromatograf. Acizii grași variază în lungimea catenei și în gradul de nesaturare, de aici rezultând diferențe în comportarea reologică și tribologică.

Tabelul 4.1. Compoziția uleiului de rapiță testat (analiză realizată de Expur SA București)

Acid	Simbol	Concentrație, %wt
Acid miritic	C14:0	0.06
Acid palmitic	C16:0	4.60
Acid palmitoleic	C16:1	0.21
Acid heptadecanoic	C17:0	0.07
Acid stearic	C18:0	0.18
Acid oleic	C18:1	1.49
Acid linoleic	C18:2	60.85
Acid linolenic	C18:3	19.90
Acid arahidic	C20:0	7.64
Acidul gondoic	C20:1	0.49
Altele		1.14

Nano aditivii utilizați în această teză de doctorat au fost furnizați de firma PlasmaChem [172]:

- **nitrură de bor hexagonală (h-BN)** (Fig. 4.7a); pulbere cu dimensiunea particulelor de 100-1000 nm, media fiind de 500 ± 100 nm, suprafața specifică de 23 ± 3 m²/g, puritate > 98,5%, conținut de azot > 55%, conținuturi de elemente, în %: O< 1; C< 0,1, B₂O₃<0,1,
- **nano grafen** (Fig. 4.7b): nano foite cu grosimea de 1,4 nm și dimensiunea particulei până la 2 μm, suprafața specifică 700-800 m²/g, puritate 91 at.%, alte elemente: O<7 at%; N<2 at%.

Astfel de aditivi pentru reducerea frecării și uzurii sunt predispuși la formarea de aglomerări și este dificil să se obțină o dispersie a lor în uleiul de bază, care să se mențină în timp. Imaginile SEM din Fig. 4.7 prezintă nano aditivii utilizați pentru formularea lubrifianților pe bază de ulei de rapiță și au fost

obținute la microscopul electronic cu baleiaj, FEI Quanta 200, care are o rezoluție de 4 nm, puterea de mărire de 10^6 ori, din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați.

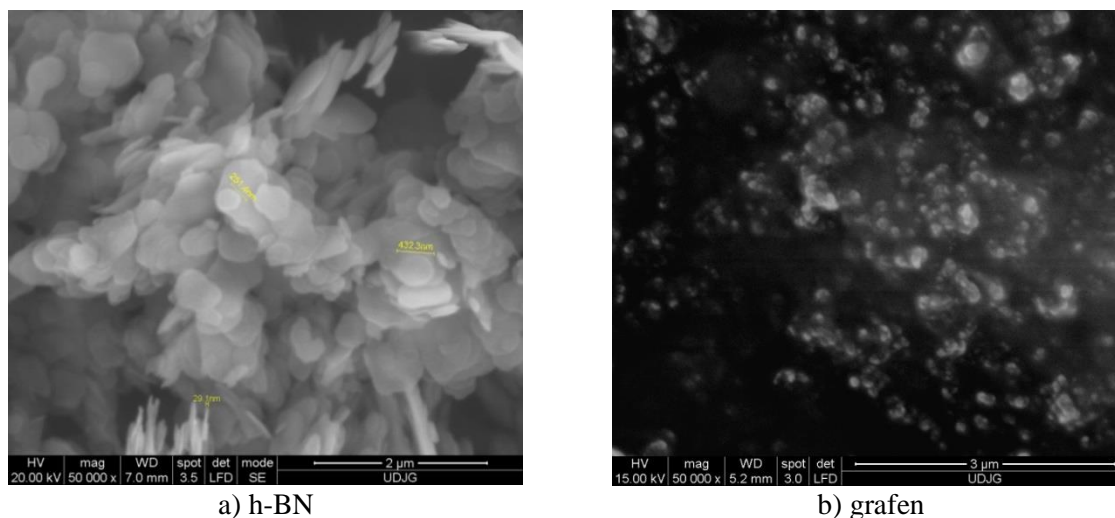


Fig. 4.7. Aspectul nanoparticulelor de h-BN, furnizate de PlasmaChem [450]

Autorul a proiectat o tehnologie la scară de laborator pentru obținerea unei dispersii bune a nano particulelor de aditivi. Lubrifianții nano aditivați au fost obținuți într-o cantitate mică, de 200 ml fiecare. Pașii urmăriți în această tehnologie la scară de laborator au fost similari cu cei prezentați de Cristea G. C. [25] și de Ionescu T. F. [68]:

Etapele parcurse în formularea lubrifianților testați au fost următoarele:

- mixarea mecanică a nano aditivului și a unei cantități egale de guaicol (dispersant furnizat de Fluka Chemica), cu formula $C_6H_4(OH)OCH_3$ (2-metoxifenol), pe o durată de 20 de minute; acest agent de dispersie este compatibil atât cu aditivul, cât și cu uleiurile vegetale; raportul masic dintre aditiv și agentul de dispersie fiind 1:1, cu o precizie de 0,1 mg,
- adăugarea continuă a uleiului de rapiță, măsurat pentru obținerea a 200 g de lubrifiant aditivat, cu concentrația dorită de nano aditiv,
 - mixarea cu un dispozitiv de omogenizare magnetică timp de 1 oră,
 - pentru pachetul de aditivi 1% grafit+1% h-BN s-a procedat la fel, deci lubrifiantul conține 1% grafit+ 1% h-BN +2% guaicol+96% ulei de rapiță (masic),
 - sonicare + răcire a 200 g lubrifiant timp de 5 minute cu ajutorul sonicatorului Bandelin HD 3200 (Electronic GmbH & KG Berlin); pe durata sonicării lubrifianții se încălzesc la aproximativ 70 °C; timpul de răcire a fost de 1 oră; această etapă de sonicare + răcire se repetă de 5 ori pentru a obține un timp total de sonicare de o oră. Parametrii regimului de sonicare, aleși de autor împreună cu dr. ing. Dumitru Dima, de la Facultatea de Științe și Mediu a Universității Dunărea de Jos, sunt: putere 100 W, frecvență 20 kHz \pm 500 Hz, regim continuu.

4.5. Campania de încercări pe mașina cu patru bile

Autorul a elaborat această campanie cu scopul de a evidenția influența concentrației aditivului și a regimului de lucru.

Parametrii de încercare, pentru fiecare lubrifiant formulat, au fost:

în regim normal (Tabelul 4.2 și Tabelul 4.4)

- forța de încărcare – 100 N, 200 N și 300 N (\pm 5%);
- viteza de alunecare 0,23 m/s, 0,38 m/s, 0,53 m/s, 0,69 m/s și 0,84 m/s, corespunzând turațiilor axului mașinii cu patru bile de 600 rpm, 1000 rpm, 1400 rpm, 1800 rpm și 2200 rpm (\pm 10 rpm),
- distanța de alunecare aceiași $L=1933,8$ m, corespunzând timpului de încercare - 60 minute (\pm 1%) la viteza 0,537 m/s,
- pentru trei viteze (0,38 m/s, 0,53 m/s și 0,69 m/s) s-au efectuat și teste cu durata constantă de 1 h (a rezultat că testele efectuate la $v=0,53$ m/s și durata de 1 h pot fi încadrate în ambele grupe, adică

rezultatele sunt și pentru $L=ct$ și pentru $t=ct$ și vor fi considerate de referință, când se vor compara cele două seturi de teste),

- în lubrifianții formulați, pentru h-BN, concentrațiile în uleiul de rapiță au fost de 0,25%, 0,50% și 1%(wt), pentru grafen 1%(wt), iar pentru pachetul de aditivi, 1%(wt) h-BN+1%(wt) grafen,

în regim sever (Tabelul 4.6): parametrii unui set de teste au fost: sarcina pe axul mașinii de la 500 N până la 900 N, în trepte de 50 N ($\pm 5\%$); viteza de alunecare 0,53 m/s, corespunzând unei turații la axul mașinii de 1400 rpm (± 6 rpm); durata unui test - 1 minut ($\pm 1\%$).

Tabelul 4.2. Parametrii de încercare pe mașina cu patru bile, în teste cu lungime de alunecare constantă

v [m/s]	0,23	0,38	0,53	0,69	0,84
ω [rpm]	600	1000	1400	1800	2200
L [m]	1933-constant				
Timp [h/min/s]	2h 20 min	1h 24 min	1h	46 min 40s	38 min 12s

Tabelul 4.3. Parametrii de testare pe mașina cu 4 bile pentru testele cu durata de 1h

v [m/s]	-	0,38	0,53	0,69	-
L [m]	-	1368	1933	2484	-
Timp[h]	1 h				



Fig. 4.8. Bile testate la diferite regimuri

Lubrifianții testați, au fost introduși în cupa bilelor fixe astfel încât nivelul lubrifiantului să fie cu cel puțin 3...5 mm mai sus decât punctul cel mai înalt al bilelor (aproximativ 10 ml). După fiecare încercare, dispozitivul de fixare a bilelor, tribotesterul și bilele pentru următorul test au fost curățate cu alcool izopropilic și au fost uscate în curent de aer. Figura 4.8 prezintă bilele, așa cum au fost obținute după testare. Bila din dreapta imaginii este bila fixă.

Parametrii măsurăți și calculați

Momentul de frecare, T, între bila superioară, atașată axului mașinii, și bilele inferioare poate fi calculat prin oricare dintre cele două relații:

$$T = \mu \cdot 3Q \cdot r' = \frac{\mu \cdot F \cdot r}{\sqrt{3}} \quad (4.2)$$

$$T = F_R \cdot M \quad (4.3)$$

în care μ - coeficientul de frecare de alunecare; F - forța aplicată pe axul mașinii, N; r' - distanța de la centrul suprafețelor de contact al bilelor inferioare până la axa de rotație a mașinii ($r' = r \cdot \sin 30^\circ = 3,175$ mm, r fiind raza bilelor); Q - forța normală în contactul bilă pe bilă $Q = \frac{1}{3} \cdot \frac{F}{\cos 30^\circ} = \frac{2}{3} \cdot \frac{F}{\sqrt{3}}$, N; F_R forța citită pe sistemul de măsurare al forței, M - brațul forței F_R , mm.

Din ecuațiile (4.2) și (4.3) rezultă:

$$\mu = \frac{2 \cdot F_R \cdot M}{3 \cdot Q \cdot r} \quad (4.4)$$

Tabelul 4.4. Campania de încercări în regim normal, pentru L=constant

Lubrifiant	Concentrația aditivului [%]	Forța [N]	viteză [m/s]				
			0,230	0,383	0,537	0,691	0,84
Ulei de rapiță	-	100	xx	xx	xx	xx	xx
	-	200	xx	xx	xx	xx	xx
	-	300	xx	xx	xx	xx	xx
Ulei de rapiță + h-BN	1	100	xx	xx	xx	xx	xx
		200	xx	xx	xx	xx	xx
		300	xx	xx	xx	xx	xx
Ulei de rapiță + 1% grafen	1	100	xx	xx	xx	xx	xx
		200	xx	xx	xx	xx	xx
		300	xx	xx	xx	xx	xx
Ulei de rapiță + 1% grafen + 1%h-BN	1	100	xx	xx	xx	xx	xx
		200	xx	xx	xx	xx	xx
	1	300	xx	xx	xx	xx	xx

Tabelul 4.5. Campania de încercări în regim normal, pentru t=constant (1h)

Lubrifiant	Concentrația aditivului [%]	Forța [N]	viteză [m/s]		
			0,38	0,53	0,69
Ulei de rapiță	-	100	xx	xx	xx
	-	200	xx	xx	xx
	-	300	xx	xx	xx
Ulei de rapiță + h-BN	0,25	100	xx	xx	xx
		200	xx	xx	xx
		300	xx	xx	xx
	0,5	100	xx	xx	xx
		200	xx	xx	xx
		300	xx	xx	xx
	1	100	xx	xx	xx
		200	xx	xx	xx
		300	xx	xx	xx

Urmele de uzură au fost măsurate cu ajutorul unui microscop optic.

Conform procedurii recomandate în standardul SR EN ISO 20623:2018 [185], pentru fiecare test s-au obținut trei urme de uzură pe bilele fixe. Pe urma de uzură s-au măsurat două diametre, unul măsurat pe direcția de alunecare, celălalt perpendicular pe primul, rezultând trei urme de uzură și s-au obținut astfel șase măsurători ale diametrelor de uzură și s-a calculat valoarea medie a lor. Această valoare reprezintă diametrul urmei de uzură (WSD), care s-a raportat pentru fiecare test [25], [31], [68].

Tabelul 4.6. Planul de teste în regim sever

Lubrifiantul testat	v [m/s]	Forța [N]								
		500	650	600	650	700	750	800	850	900
uleiul de rapiță	0,53	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
uleiul de rapiță+1% h-BN	0,53	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx

Autorul a evaluat comportarea tribologică în regim sever (Tabelul 4.6), pentru doi lubrifianți, uleiul de rapiță și uleiul de rapiță cu 1% h-BN, analizând următorii parametri: coeficientul de frecare, diametrul urmei de uzură, temperatura în baia de ulei, la finalul testului, parametrul de rezistență a peliculei de lubrifiant (film strength parameter, OFS).

Capitolul 5

Evaluarea tribologică a lubrifianților nano aditivați, formulați cu ulei de rapiță

5.1. Comportarea tribologică a uleiului de rapiță pe testerul cu 4 bile în regim normal Analiza coeficientului de frecare

Autorul acestei lucrări a realizat teste atât pentru $t=ct$ (1 oră), cât și pentru $L=ct$ (1933 m). Această distanță de alunecare corespunde vitezei de testare de la mijlocul intervalului studiat, $v=0.53$ m/s, valoare des întâlnită în lucrări de specialitate și în standardele SR EN ISO 20623:2018 [185] și ASTM D2783/2021 [187]. Această grupare a testelor, în funcție și de durată, și de distanță de alunecare, a fost realizată pentru că unii parametri tribologici, cum ar fi WSD, nu puteau fi comparați direct în cazul testelor cu durată constantă și viteze diferite. Totuși, o evaluare tribologică în acest caz s-a realizat cu ajutorul unui alt parametru, rata de uzură a WSD, care ține seama de distanța de alunecare testată.

Figura 5.1 prezintă evoluția COF pentru ulei de rapiță, testat pe mașina cu 4 bile, timp de 1 oră [59], [60], [77]. Sunt trasate rezultatele din două teste cu aceiași parametri și același lubrifianț.

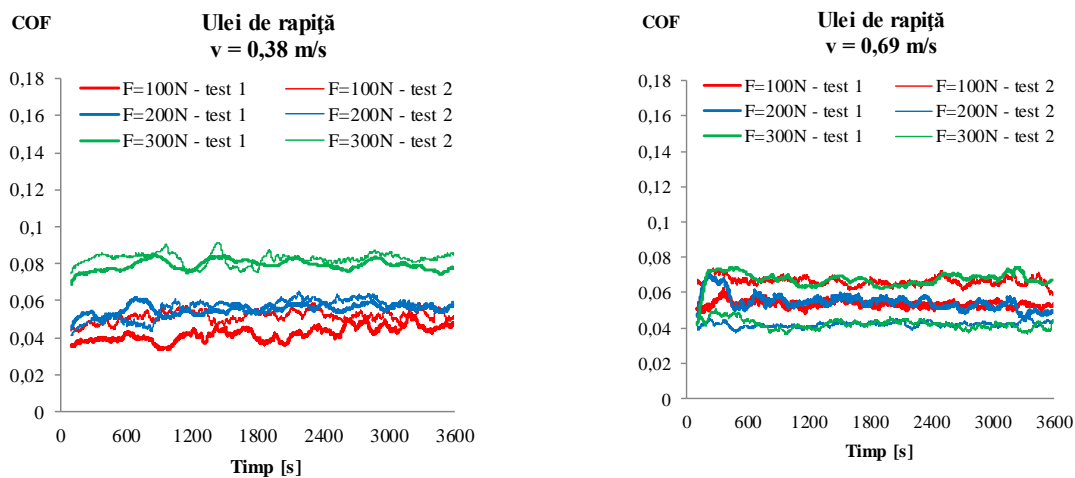


Fig. 5.1. Evoluția în timp a coeficientului de frecare (COF), în funcție de sarcina la axul mașinii cu patru bile și viteza de alunecare, pentru două teste cu aceiași parametri (F,v), pentru uleiul de rapiță

Diferența între două teste cu aceiași parametri este mică și oscilațiile COF sunt mici, deci, din punct de vedere al frecării, uleiul de rapiță este recomandabil pentru intervalul de parametri studiați ($F=100...300$ N și $v=0,38...0,69$ m/s). Reprezentarea din Fig. 5.1 este realizată printr-o medie alunecătoare cu 100 de valori. Se observă valori mai mici ale COF la $F=100$ N, iar valori mai mari, pentru forțele mai mari, 200 N și 300 N. La viteza cea mai mare, $v=0,69$ m/s, COF evoluează pentru toate forțele într-un interval foarte îngust. Deci, pentru $v=0,69$ m/s, sarcina are o influență minoră. Cu alte cuvinte, utilizarea uleiului de rapiță la viteze mai mari de lucru (dacă procesul tehnologic permite), este benefică pentru sistemul tehnic pentru că reduce energia necesară învingerii frecării.

Figura 5.2 prezintă media valorilor coeficientului de frecare (COF) pe durata testului de 1 h, pentru uleiul de rapiță, pentru două teste realizate cu aceiași parametri de încercare.

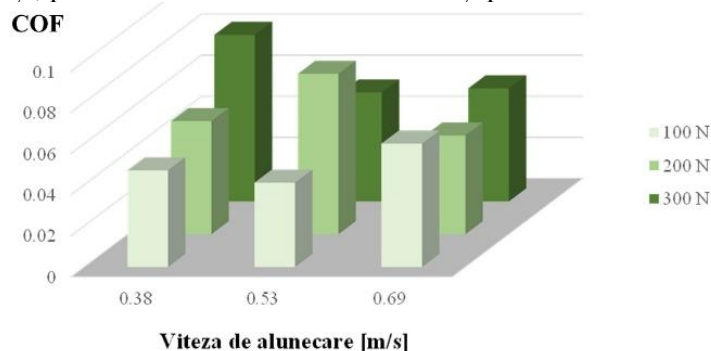


Fig. 5.2. Evoluția COF pentru uleiul de rapiță neaditivat ($t=ct$)

Creșterea vitezei la $v=0,69$ m/s a dus la aglomerarea valorilor COF într-un interval mai mic. Dacă la viteza de 0,38 m/s COF este între 0,04 și 0,09, la viteza de 0,69 m/s, COF s-a înscris între 0,05 și 0,08. Coeficientul de frecare al uleiului de rapiță este puțin sensibil la sarcină, la viteze mari. Valorile mici obținute pentru COF (0,04...0,08), indică formarea unei pelicule continue de fluid.

Teste cu $L=ct$ s-au efectuat pentru cinci viteze de alunecare, creșterea acestui interval fiind justificată și de faptul că uleiurile vegetale se folosesc în intervale mai mari de viteză decât cel testat inițial. Au fost efectuate teste pe mașina cu patru bile, cu $L=constant$ (1933 m), pentru trei forțe, și anume $F=100$ N, $F=200$ N și, respectiv, $F=300$ N, cu cinci viteze diferite, și anume: $v=0,23$ m/s, $v=0,38$ m/s, $v=0,53$ m/s, $v=0,69$ m/s și $v=0,84$ m/s.

Pentru $L=ct$, s-a constatat că cele mai mari variații ale COF s-au obținut pentru $F=100$ N. Pentru celelalte forțe, evoluția COF se face într-un interval îngust pentru același test repetat. În cazul utilizării uleiului de rapiță neaditivat s-ar recomanda ca încărcarea contactului punctual să fie mai mare de 2185 MPa (presiune hertziană în contact), corespunzând forței $F=100$ N, aplicate pe tribotesterul cu 4 bile.

Media valorilor pentru două teste este dată în Fig. 5.3. Valorile sunt peste 0,1 pentru vitezele mici, regimul de lubrifiere fiind mixt sau limită. Pentru vitezele mai mari, valorile scad spre 0,08 și chiar mai jos, rezultând că pentru aceste regimuri se formează o peliculă completă de lubrifianț.

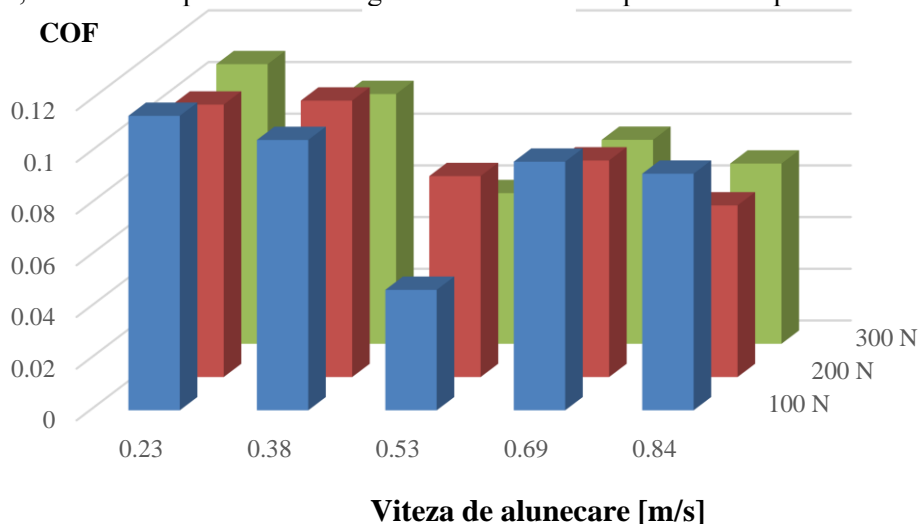


Fig. 5.3. Evoluția COF pentru uleiul de rapiță neaditivat pentru $L=ct$

Evaluarea uzurii

Diametrul mediu de uzură, determinat conform SR ISO 20623:2018 [185], pentru teste de 1 oră, este reprezentat grafic în Fig. 5.4. La aceeași viteză, creșterea WSD este mai accentuată pentru $v=0,69$ m/s, de la $F=100$ N la $F=200$ N.

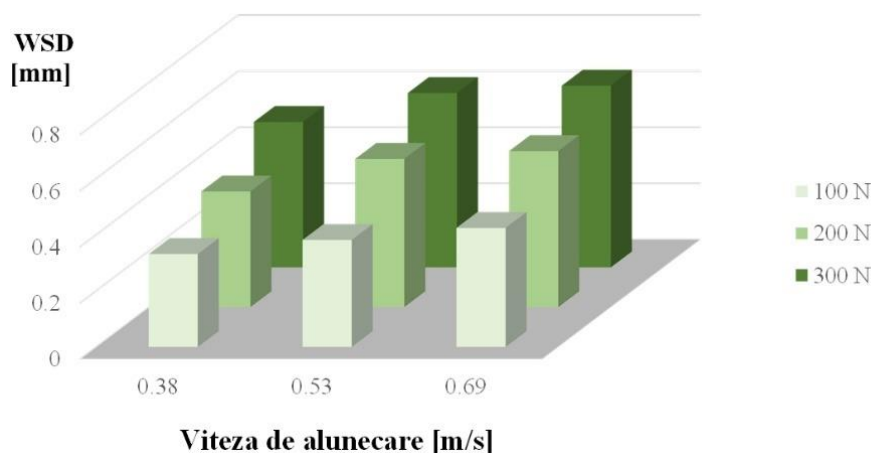


Fig. 5.4. Evoluția WSD pentru uleiul de rapiță neaditivat ($t=ct$)

Având în vedere că lungimile de alnecare sunt diferite pentru viteze diferite, nu este recomandat să se facă comparație între valorile obținute ale WSD pentru viteze diferite. Această comparație se poate face pentru teste efectuate cu $L=ct$.

Figura 5.5 prezintă fotografiile cu scară, pentru 2 teste efectuate în aceleași condiții ($v=0,53$ m/s și $F=300$ N). Se observă că urmele de uzură sunt foarte asemănătoare, și ca mărime, și din punct de vedere al calității suprafeței, ceea ce reflectă precizia mașinii, buna reglare a ei și calitatea repetabilității testelor.

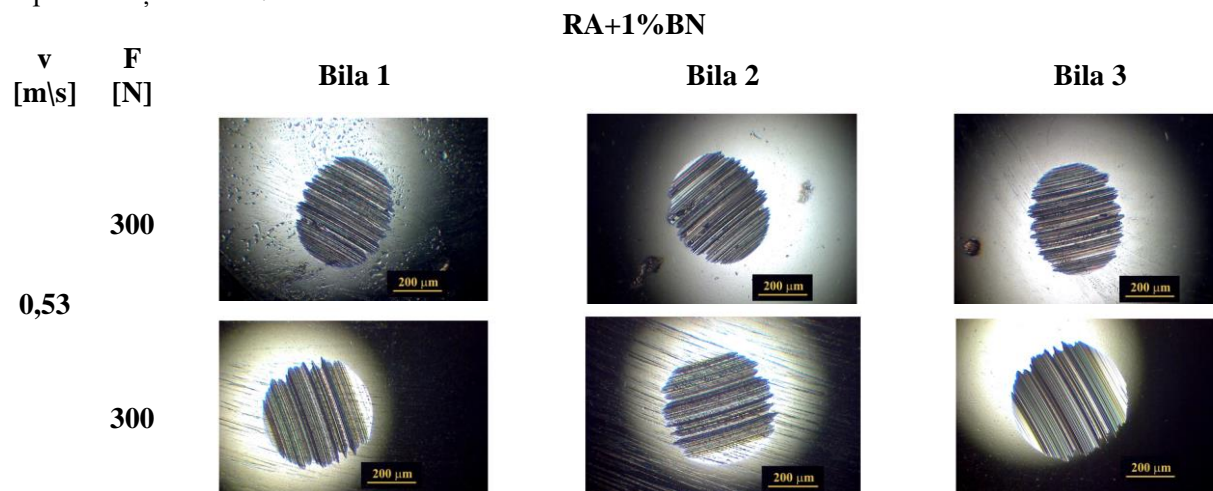


Fig. 5.5. Fotografii obținute cu microscopul optic ($t=ct$ și $L=ct$, testul cu lungime de alunecare de referință, $L=1933$ m)

În Fig. 5.6 sunt reprezentate mediile diametrelor urmelor de uzură (WSD), pentru teste efectuate la $L=ct$. În acest caz se pot face comparații între WSD-uri rezultate din teste la viteze diferite. Concepția unei campanii de testare de acest fel îi aparține autorului, și din literatura deschisă în domeniu, până acum nu au fost prezentate studii de uzură pe acest principiu ($L=ct$), pentru mașina cu 4 bile. Analizând valorile din Fig. 5.6, se constată că WSD crește ușor cu viteza pentru vitezele mici ($v=0,23$ m/s și $v=0,38$ m/s). Pentru celelalte viteze ($v=0,53...0,84$ m/s), WSD variază foarte puțin cu viteza, de unde rezultă că uzura bilelor în contact nu este dependentă de viteză, fapt realizabil dacă există o peliculă continuă de lubrifianț. Din analiza COF a rezultat acest lucru, fapt dovedit de valorile mici ale COF (0,04...0,08).

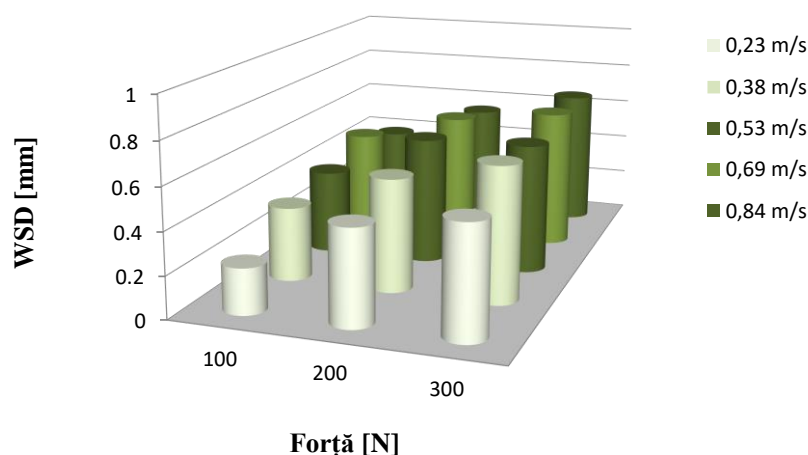


Fig. 5.6. WSD obținute pe bile, la lubrifiere cu ulei de rapiță, pentru teste $L=ct$

- Domeniul valorilor WSD obținute în această campanie de testare se poate împărți în două zone:
- o zonă în care WSD variază și cu viteza și cu sarcina; corelând cu valorile COF, această dependență de sarcină și viteză este specifică regimului de lubrifiere mixt sau limită,

- o zonă în care WSD este în mai mare măsură dependent de sarcină și fără o influență clară a vitezei de alunecare; corelând cu valorile COF, valori foarte mici, rezultă că această zonă se caracterizează printr-un regim de lubrifiere cu peliculă completă.

În Tabelul 5.1, sunt date valori ale WSD obținute pentru $t=ct$ și $L=ct$, pentru două viteze de testare și anume $v=0,38$ m/s și $v=0,69$ m/s.

Tabelul 5.1. Valori ale WSD pentru teste de 1 h și teste cu $L=ct$

Forță	WSD [mm]									
	0,23 m/s		0,38 m/s		0,53 m/s	0,69 m/s		0,84 m/s		
L [m]	t=ct L=828	L=ct L=1933	t=ct L=1368	L=ct L=1933	t=ct L=ct	t=ct L=2484	L=ct L=1933	t=ct L=3024	L=ct L=1933	
100 N	--	0,218	0,331	0,352	0,381	0,424	0,479	-	0,387	
200 N	--	0,446	0,412	0,537	0,528	0,556	0,608	-	0,548	
300 N	-	0,529	0,518	0,644	0,621	0,647	0,669	-	0,662	

Pentru $v=0,38$ m/s, pentru oricare din cele 3 forțe testate, WSD este mai mare pentru lungimea de alunecare mai mare. Testul cu $L=1933$ m, are o lungime de alunecare cu 29,22% mai mare față de testul de 1 oră. Dacă se calculează aceleași procente pentru WSD se obține 6% în plus pentru $F=100$ N, 23% în plus pentru $F=200$ N și 19,5% în plus pentru $F=300$ N, față de valorile WSD pentru $t=ct$. Această creștere a WSD proporțional cu lungimea de alunecare indică un proces de uzură abrazivă, în prezența lubrifianțului care nu formează o peliculă continuă (foarte probabil regimul de lubrifiere este mixt sau limită). Pentru $v=0,69$ m/s diferența între valorile WSD pentru cele două tipuri de teste ($t=ct$ și $L=ct$) este foarte mică, aceasta putând rezulta din împrăștierea statistică a rezultatelor și din abaterile acceptate ale dimensiunilor bilelor, valorilor măsurate ale forței și turațiilor.

Figura 5.4 trebuie analizată cu atenție deoarece păstrarea timpului de testare la 1 h determină lungimi diferite de alunecare și de aceea se pot compara doar valorile pentru aceeași viteză. În schimb pentru teste cu $L=ct$, WSD se pot compara la orice viteză.

Pentru a face comparație între procese de uzură la viteze și lungimi de alunecare diferite, s-a trasat graficul ratei de uzură a WSD, cu rezultatele testelor cu $t=ct$ (Fig. 5.7). Valorile cele mai mari s-au obținut pentru $v=0,38$ m/s, ceea ce înseamnă că procesul de uzură abrazivă (de îndepărtare de material), este mai accentuat la viteze mici, deoarece acestea nu favorizează generarea de peliculă completă de lubrifianț. Rata de uzură a WSD scade cu creșterea sarcinii, ceea ce recomandă utilizarea unui asemenea sistem la forțe ceva mai mari. În domeniul $v=0,53...0,69$ m/s și $F=200...300$ N, WSD nu are o dependență clară de viteză și doar scade ușor cu sarcina.

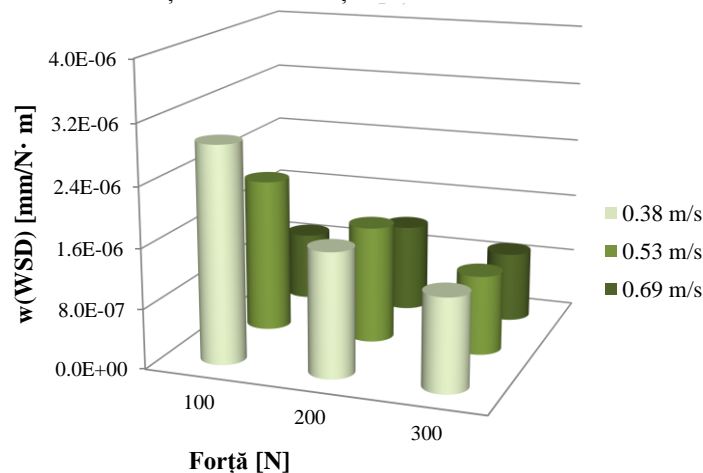


Fig. 5.7. Rata de uzură a WSD, pentru uleiul de rapiță, pentru teste cu $t=ct$

Graficul ratei de uzură a WSD, $w(WSD)$, pentru teste cu $L=ct$, este dat în Fig. 5.8. Pentru $F=100$ N, creșterea ratei de uzură a WSD are panta cea mai mare, rezultând că procesul de uzură abrazivă este mai intens la forțe mici și din cauza vibrațiilor mașinii. Pentru $F=200$ N și $F=300$ N,

panta acestui parametru este mai mică, în funcție de viteză. Din grafic ar rezulta că uleiul de rapiță ar fi mai bine să fie folosit la viteze și sarcini mai mari. Atenție! Aceste recomandări sunt valabile doar pentru acest tip de contact (contact punctual), în practică regăsindu-se la rulmenți și șuruburi cu bile.

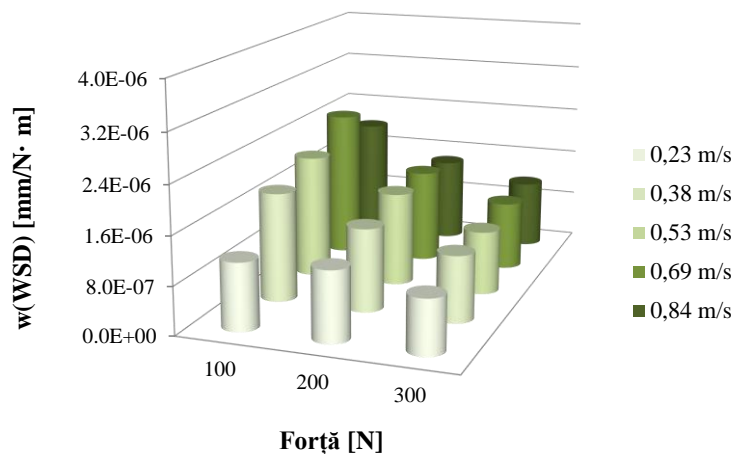


Fig. 5.8. Evoluția $w(WSD)$ pentru uleiul de rapiță neaditivat pentru $L=ct$

Temperatura în baia de lubrifianț (ulei de rapiță)

Figura 5.9 prezintă evoluția temperaturii uleiului de rapiță în cupa bilelor, pentru teste de 1 h, doar la vitezele de alunecare de 0,38 m/s și 0,69 m/s, pentru forțe de 100 N, 200 N și 300 N.

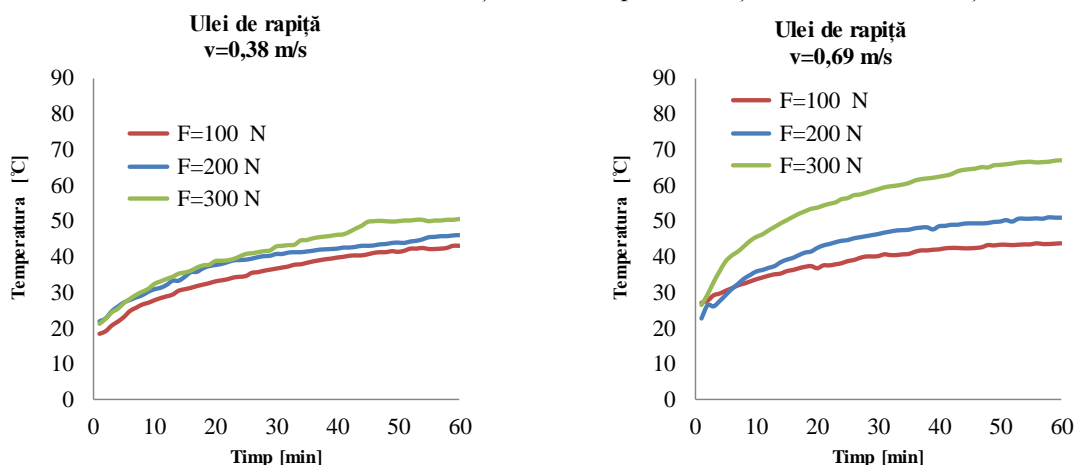


Fig. 5.9. Evoluția temperaturii în baia de ulei, pentru uleiul de rapiță neaditivat

În aceste teste, uleiul de rapiță nu atinge temperaturi care să favorizeze oxidarea sau alte procese de degradare a uleiului vegetal [9], [139]. Curbele temperaturii uleiului de rapiță în cupa bilelor se ordonează crescător în funcție de creșterea forței. La $v=0,38$ m/s curbele de temperatură evoluează grupat într-o bandă de 5-8 °C. Această bandă crește la 10...15°C pentru $v=0,53$ m/s. Pentru această viteză, curbele pentru $F=100...200$ N sunt alăturate. Banda de evoluție a temperaturilor a crescut la 20...23°C, la $v=0,69$ m/s.

5.2. Comportarea tribologică a uleiului aditivat cu nano nitrură de bor hexagonală Coeficientul de frecare

Figura 5.10 prezintă evoluția COF pentru teste cu $L=ct$ pentru lubrifianții aditivați cu h-BN, pentru diferite concentrații ale nanoaditivului (0,25% wt, 0,5% wt și 1% wt). Este prezentat un singur test pentru fiecare concentrație, viteză și forță pentru a evidenția mai bine evoluția COF și influența concentrației de nanoaditiv. Valorile mai mari ale COF s-au obținut pentru cea mai mică concentrație de nano aditiv (0,25 % wt). Acest lucru ar putea fi argumentat de faptul că fiind prea puține particule de nano aditivi, acestea sunt presate, aglomerate neuniform pe textura suprafețelor contactului,

permițând, în unele locuri, și contact direct între suprafețele metalice. Din punct de vedere al COF, ambele concentrații de 0,5% wt și 1% wt h-BN sunt favorabile reducerii frecării.

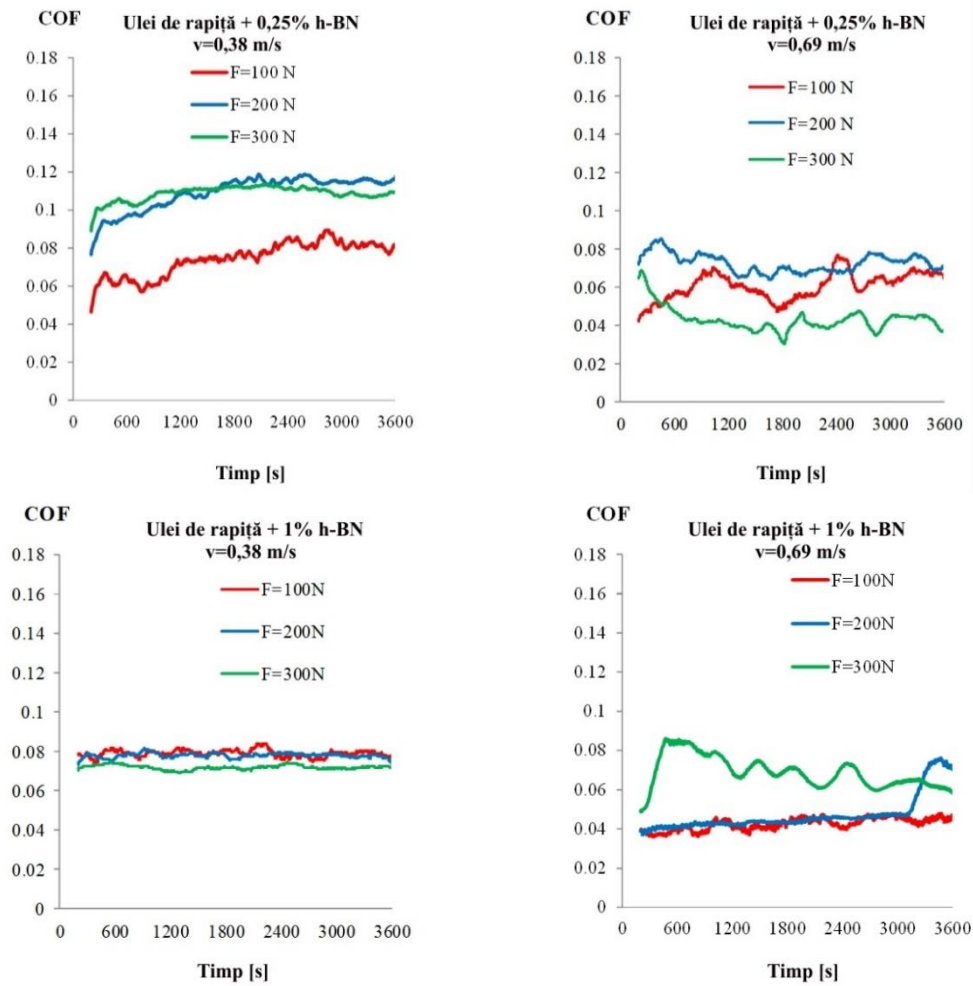


Fig. 5.10. Coeficientul de frecare al uleiului de rapiță aditivat cu h-BN, cu diferite concentrații (0,25%wt, 0,50%wt și 1,0%wt), test de 1h

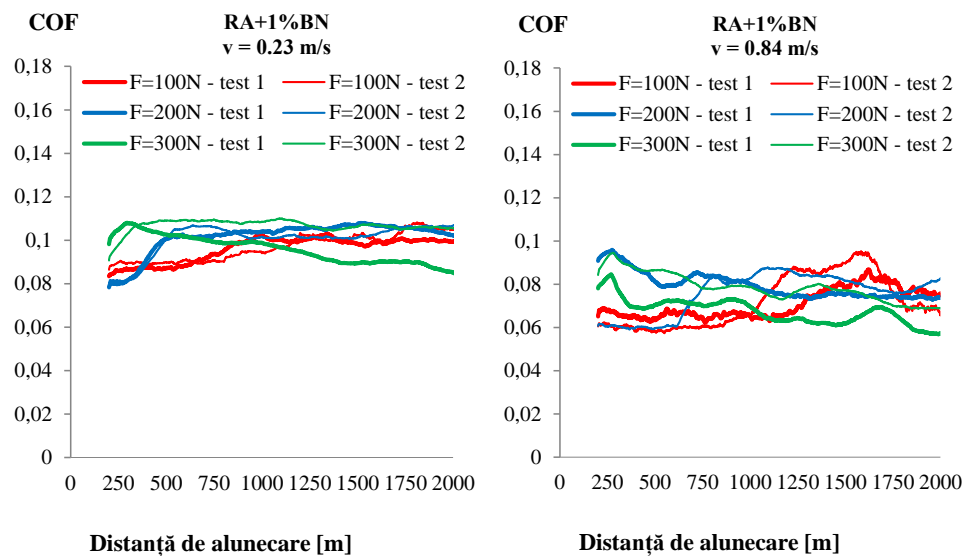


Fig. 5.11. Evoluția COF în timp, pentru ulei de rapiță +1% h-BN (L=ct)

Dar analizând în mod coroborat datele pentru COF și WSD pentru lubrifianții nanoaditivi, autorul a considerat că cea mai bună comportare pentru acești doi parametri de testare (forță și viteză teste de 1 h) a avut-o uleiul aditivat cu 1% h-BN. De aceea, testele pentru acest lubrifianț s-au efectuat și pentru $L=ct$, pentru un interval de viteze de alunecare mai mare (0,23...0,84 m/s), câteva grafice ale evoluției COF în timp fiind date în Fig. 3.11, pentru două teste cu aceiași parametri.

Analiza parametrilor de uzură pentru uleiul aditivat

Figura 5.12 arată, calitativ, dependența WSD de sarcină și viteză, pentru lubrifianțul cu 1% hBN. Se observă, din imaginile obținute la microscopul optic, că uzura este de natură abrazivă, mai pronunțată pentru sarcinile mari (imagini de pe o singură bilă din cele trei măsurate).

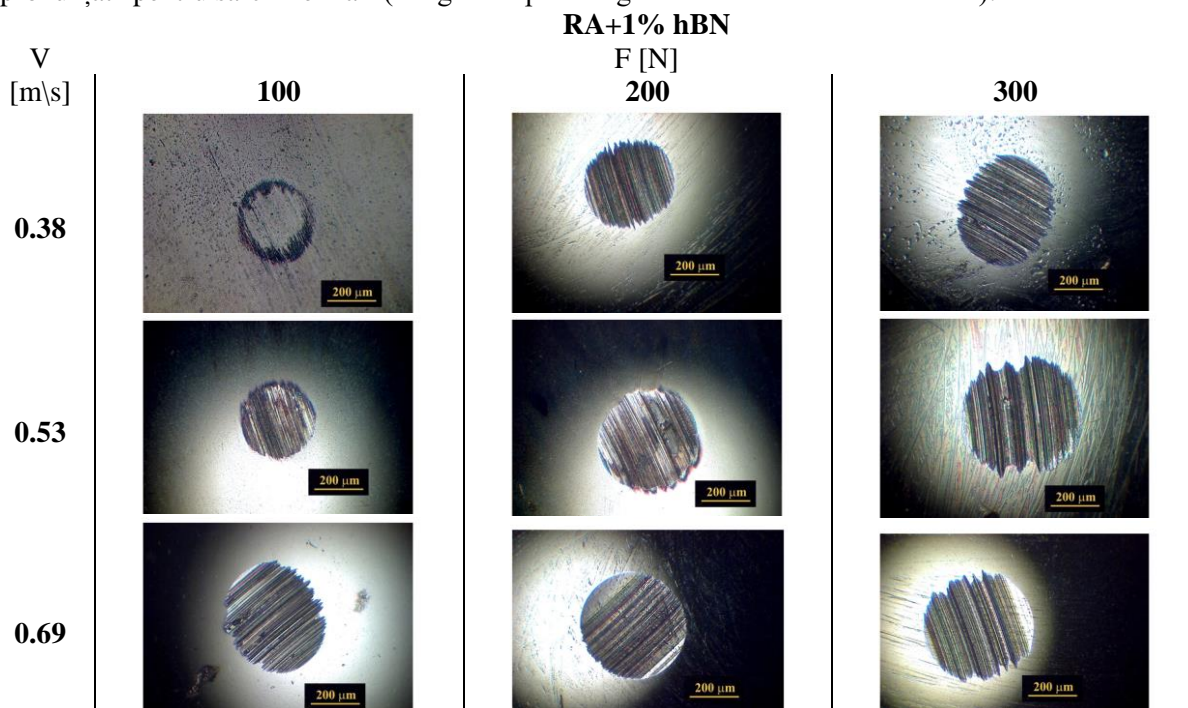


Fig. 5.12. Imagini la microscop optic, pentru WSD, la lubrifiere cu ulei de rapiță +1% BN

Rata uzurii, $w(WSD)$, face posibilă comparația între regimuri cu viteze diferite de testare, cu durata constantă, deoarece se ia în considerare la calculul acesteia valoarea distanței de alunecare, așa cum rezulta din produsul $L=v \times t$. De aceea analiza WSD, se va face pentru fiecare viteză în parte, pentru testele de 1 h.

Din Fig. 5.13, se pot trage următoarele concluzii:

- la $v=0,38$ m/s, cele mai bune rezultate (WSD cel mai mic), s-au obținut pentru uleiul de rapiță cu 1% h-BN, deci lubrifianțul protejează corpurile solide prin intermediul aditivului. Pentru celelalte două concentrații (0,25% și 0,5% h-BN), valorile WSD sunt mai mari decât cele obținute pentru uleiul de rapiță. Acest lucru s-ar explica prin faptul că o cantitate mică de aditiv nu asigură repartizarea uniformă a particulelor pe suprafața contactului. Rezultă zone sau micro-zone în care uzura se localizează pe corpurile solide, nefiind suficiente particule care să se interpună între corpurile solide,

- la $v=0,69$ m/s, se observă că are aceeași tendință ca și la viteza $v=0,53$ m/s; deși distanța de alunecare este mai mare, valorile WSD sunt similare cu cele de la $v=0,53$ m/s, ceea ce reflectă protecția mai bună a suprafețelor la viteze mai mari, probabil și pentru că se poate forma o peliculă mai groasă de lubrifianț; din aceste grafice (Fig. 5.13 și Fig. 5.14), autorul poate recomanda utilizarea lubrifianțului aditivat cu 1% hBN, pentru reducerea uzurii triboelementelor.

Și rata de uzură se va analiza pentru fiecare viteză în parte. Rezultatele arată diferit față de graficele WDS, în aceleași coordonate. Tendința generală a $w(WSD)$ (Fig. 5.14), pentru vitezele $v=0,38$ m/s și $v=0,53$ m/s, este asemănătoare, adică valori mai mari pentru regimul $F=100N$, indiferent de concentrație, lucrul acesta ar fi explicabil pentru că, la sarcini mici, nano particulele nu sunt fixate în texturile suprafețelor corpurilor solide și, deci, ele acționează doar prin efectul de rostogolire între cele două suprafețe.

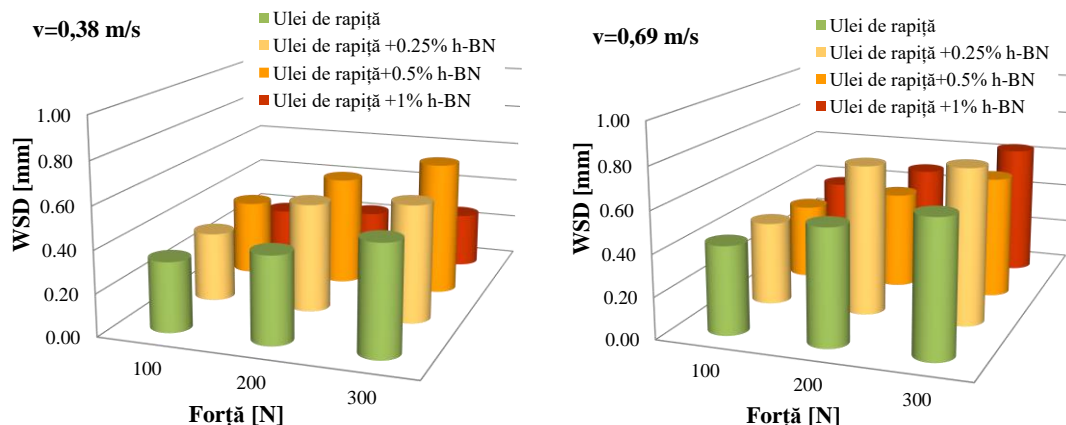


Fig. 5.13. WSD în funcție de sarcină și concentrația nanoaditivului, pentru fiecare viteză testată (toate testele au durat 1h)

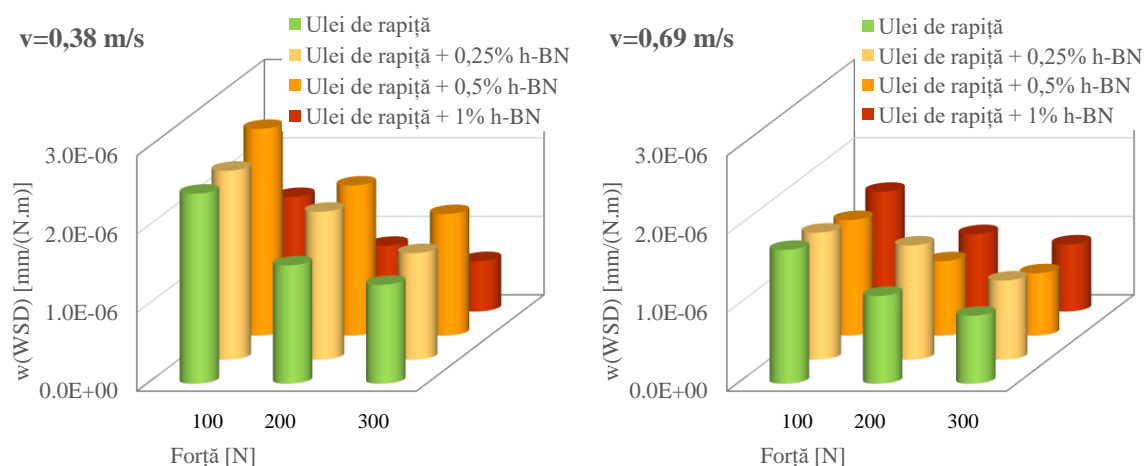


Fig. 5.14. w(WSD) în funcție de sarcină și concentrația nanoaditivului, pentru fiecare viteză testată (toate testele au avut o durată de 1h)

La $v=0,69$ m/s, pentru uleiul de rapiță se observă o creștere a ratei uzurii la $F=200$ N, și apoi o scădere la $F=300$ N. Acest lucru indică o modificare a procesului de uzură. Creșterea sarcinii de la 100 N la 200 N, arată intensificarea procesului de uzură abrazivă. Creșterea sarcinii la 300 N, a favorizat reducerea uzurii deoarece și creșterea sarcinii contribuie la obținerea unei pelicule de fluid (care, evident, reduce și frecarea, și uzura); dacă se compară valorile din graficele din Fig. 5.15, se observă că aditivarea produce valori apropiate ale ratei de uzură, puțin sensibile la sarcină, dar mai sensibile cu concentrația aditivului. Pentru lubrifianții aditivați, tendința de reducere a $w(WSD)$ este aproape liniară.

Analiza uzurii pentru teste făcute la $L=ct$ s-a făcut pe mulțimea valorilor diametrului urmei de uzură (WSD) (Fig. 5.15) și pe mulțimea valorilor pentru rata de uzură a urmei de uzură ($w(WSD)$) (Fig. 5.16), numai pentru uleiul de rapiță și uleiul de rapiță aditivat cu 1% h-BN.

Pentru uleiul de rapiță, cea mai mică valoarea a WSD s-a obținut pentru $F=100$ N și $v=0,23$ m/s. Pentru aceiași forță, WSD crește mai accentuat cu viteza, la valori mici ale acesteia ($F=100$ N). La sarcini mai mari, dependența de viteza de alunecare este mai slabă, mai ales la vitezele mai mari ($v=0,69$ m/s și $v=0,84$ m/s). Acest fapt ar putea fi explicat prin faptul că la viteze și sarcini mai mari se generează o peliculă de fluid care nu mai permite regimul mixt și, deci, uzura nu mai depinde de produsul forță x viteză. Uzura mai mare, totuși, pentru aceste seturi de parametri, poate fi explicată prin faptul că mașina cu patru bile pornește sub sarcină și, la începutul mișcării există un regim tranzitoriu mixt, cu uzură proporțională cu sarcina și viteza. Continuarea mișcării duce la generarea peliculei și la reducerea semnificativă a intensității uzurii.

Evoluția ratei de uzură a WSD ($w(WSD)$) (Fig. 5.16) este un argument, și ea, pentru prezența unei pelicule de lubrifianț pentru viteze și sarcini mai mari. La $F=100$ N, acest parametru de uzură are o evoluție aproape liniară cu viteza de alunecare, cu cea mai mare pantă, specifică regimului mixt. La $F=300$ N, rata de uzură a WSD este prea puțin sensibilă cu viteza, ceea ce înseamnă că suprafețele solide nu mai sunt în contact direct decât foarte puțin timp, la începutul testului.

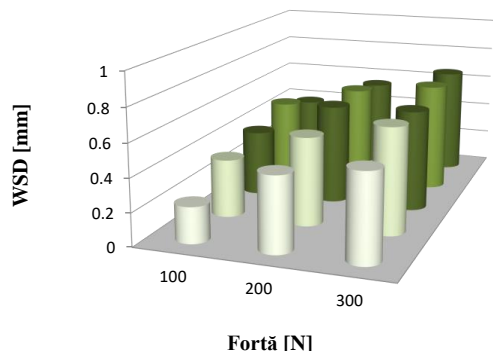


Fig. 5.15. Analiza WSD pentru teste făcute cu ulei de rapiță, la $L=ct$

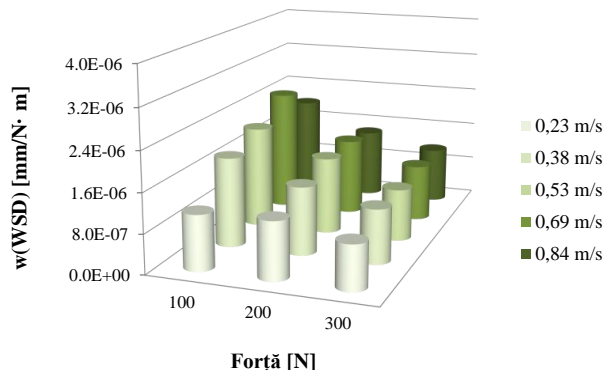


Fig. 5.16. Analiza $w(WSD)$ pentru teste făcute cu ulei de rapiță la $L=ct$

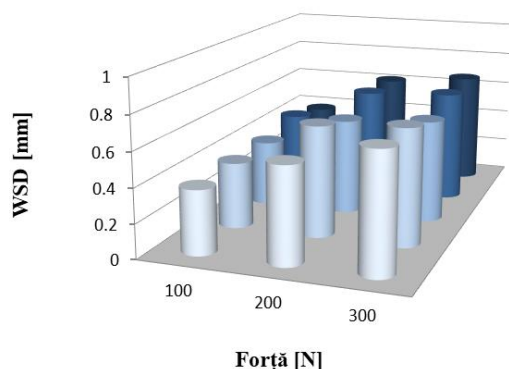


Fig. 5.17. Analiza WSD pentru teste cu ulei de rapiță aditivat cu 1% h-BN la $L=ct$

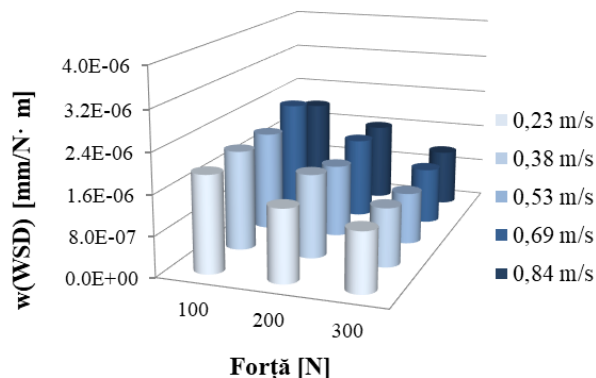


Fig. 5.18. Analiza $w(WSD)$ pentru teste făcute cu ulei de rapiță aditivat cu 1% h-BN la $L=ct$

Introducerea a 1% h-BN în uleiul de rapiță a modificat dependența WSD de sarcină și viteză (Fig. 5.17), în sensul observării unei dependențe aproximativ cu aceeași pantă față de sarcină și fără o dependență clară față de viteză. Valorile maxime sunt aproximativ aceleași cu cele pentru uleiul de rapiță, pentru zona $F=300$ N, $v=0,69...0,84$ m/s (WSD tinde spre 0,6...0,66 mm). Ca valoare, comportarea la uzură WSD nu a fost îmbunătățită considerabil prin adăugarea de 1% h-BN, dar sistemul are un răspuns apropiat pe un interval mai mare al parametrilor de lucru, rezultând că sistemul răspunde mai uniform la sarcini variabile, comparativ cu uleiul de rapiță. Pentru acest lubrifianț, $w(WSD)$ este mai mică la sarcini mari (Fig. 5.18) și puțin dependentă de viteză, ceea ce recomandă lubrifianțul pentru viteze variabile și presiuni în contact așa cum le induce $F=300$ N.

Aceiași tendință se observă după testarea lubrifianțului cu 1% h-BN + 1% grafen, dar WSD (Fig. 5.19) este pentru domeniul mai solicitant, mai jos de 0,6 mm. Față de aditivarea cu doar cu 1% h-BN, la viteze mici, acest parametru este mai mic pentru aditivarea cu pachetul (1% h-BN + 1% grafen). Mecanismul de reducere a uzurii poate fi, în acest caz, complex, implicând preluarea sarcinii de nano foiele de h-BN și grafen, reducerea frecării și protejarea asperităților prin fixarea acestor foiețe pe suprafață, chiar și neuniform și prin alunecarea asperităților prin intermediul nano foiețelor de grafen.

Graficul pentru rata de uzură a WSD (Fig. 5.20) arată valori mici și foarte apropiate pentru $F=300$ N, rezultând că, pentru un contact punctual, această sarcină va provoca cea mai mică rată a modificării parametrului WSD.

Comparând graficele din Fig. 5.16 (ulei de rapiță), Fig. 5.18 (ulei de rapiță +1% h-BN) și Fig. 5.20 (ulei de rapiță +1% h-BN+1% grafen), ultimul lubrifianț are cea mai avantajoasă rată a uzurii WSD, mică la sarcină mare și fără o dependență vizibilă de viteză.

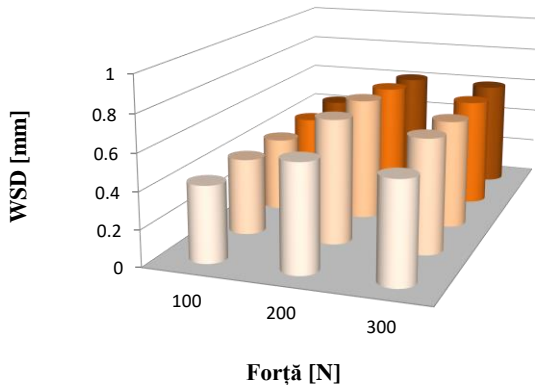


Fig. 5.19. WSD pentru teste făcute cu ulei de rapiță +1% h-BN+ 1% grafen la L=ct

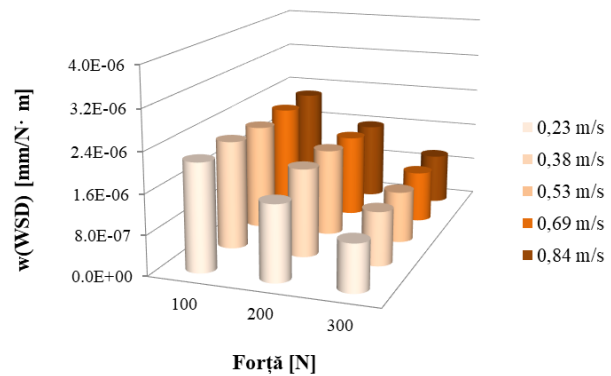


Fig. 5.20. Analiza w(WSD) pentru teste făcute cu ulei de rapiță +1% h-BN+ 1% grafen, la L=ct

Temperatura în baia de lubrifianț pentru lubrifianții nano aditivați

Temperatura în baia de lubrifianț este importantă pentru că lubrifianții pe bază de uleiuri vegetale au un interval mai îngust de lucru și spre valorile minime și pentru cele maxime (nu sunt stabile la temperaturi negative, în sensul că precipită ceruri și unele componente, iar temperatura maximă de lucru nu trebuie să depășească cea mai mică temperatură de oxidare sau de descompunere termică caracteristică unuia din componenții (acizii) uleiului vegetal, chiar dacă acesta are o concentrație mică). Față de uleiul de rapiță, lubrifianțul aditivat are temperatura finală în baie ceva mai ridicată (Fig. 6.21), dar care nu depășește intervalul de utilizare al uleiului de bază (90-100 °C fără oxidarea uleiului de rapiță).

Pentru teste cu L=ct, graficele temperaturilor înregistrate sunt date în Figurile 5.21...5.22. Prezența aditivului, doar 1% masic, a produs alăturarea mai pronunțată a curbelor dar tot în ordinea sarcinii aplicate. Cu alte cuvinte aditivul a produs valori mai apropiate ale temperaturii în baie, nu atât de diferențiate în funcție de sarcină, cum s-a măsurat în cazul uleiului de rapiță.

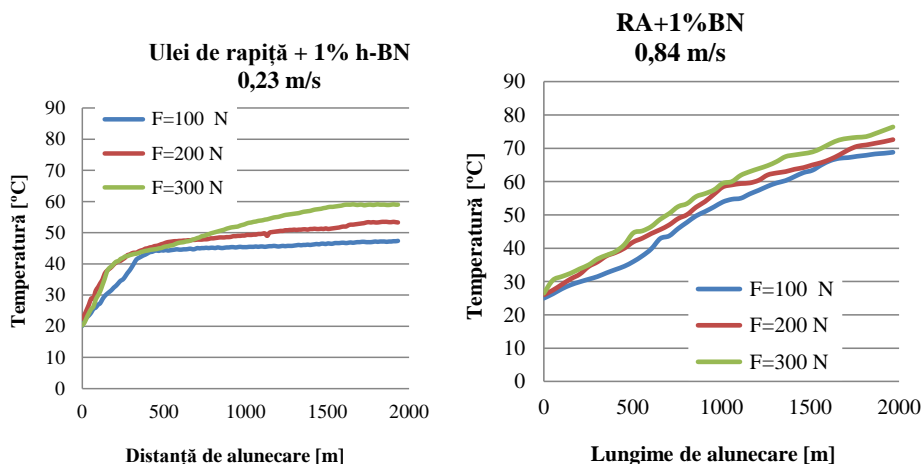


Fig 5.21. Evoluția temperaturii în baia de lubrifianț pentru teste cu L=ct, ulei de rapiță+ 1% h-BN (RA - ulei de rapiță aditivat)

Pachetul de h-BN și grafen a coborât curbele de temperatură sub 50 °C pentru toate vitezele și sarcinile (Fig. 5.22), acestea având pante relativ mai mici decât în cazul uleiului de rapiță, chiar o tendință de platou, mai ales la viteze mici. Excepție au fost testele efectuate cu v=0,84 m/s, pentru care valorile maxime au rămas în jurul valorii de 70°C.

Reprezentarea temperaturilor din cupa bilelor, la sfârșitul testului cu L=ct (Fig. 5.23 până la Fig. 5.25) evidențiază următoarele:

- pentru uleiul de rapiță, setul de temperaturi pentru $F=100\dots300$ N este practic același pe intervalul $v=0,23\dots0,53$ m/s,
- pentru lubrifiantul cu 1% h-BN, această tendință se păstrează, dar cu $5\dots8$ °C mai mari,
- pachetul de aditivi (1% h-BN +1% grafen) a mărit domeniul în care temperaturile nu se modifică la aceeași sarcină, adică pentru $v=0,23\dots0,69$ m/s.

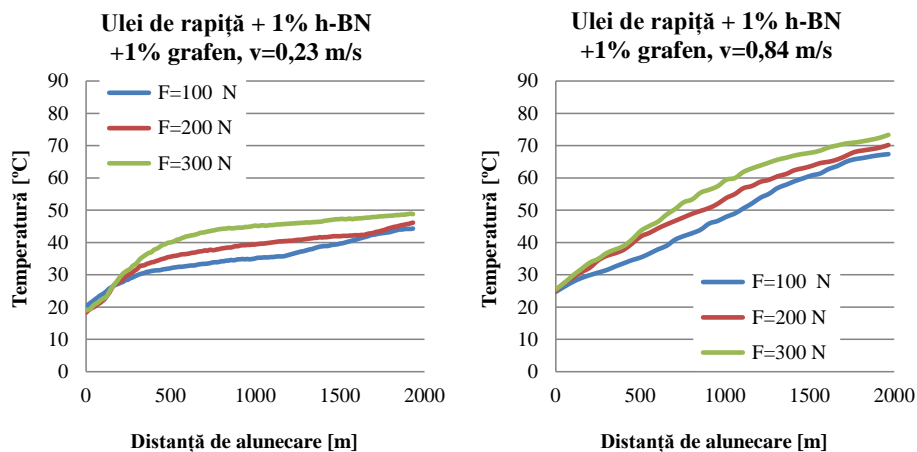


Fig. 5.22. Evoluția temperaturii în baia de ulei de rapiță +1% h-BN + 1% grafen, teste cu $L=ct$

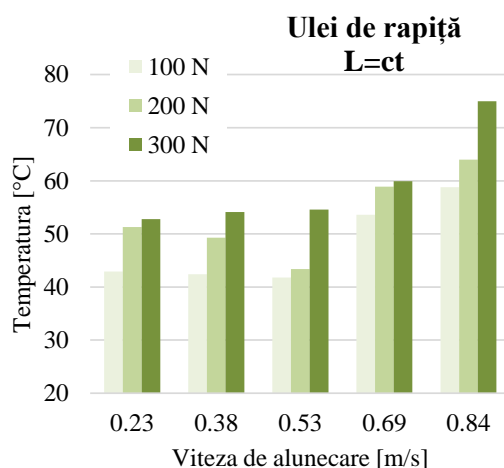


Fig. 5.23. Temperatura în baia de ulei la sfârșitul testului, pentru uleiul de rapiță ($L=ct$)

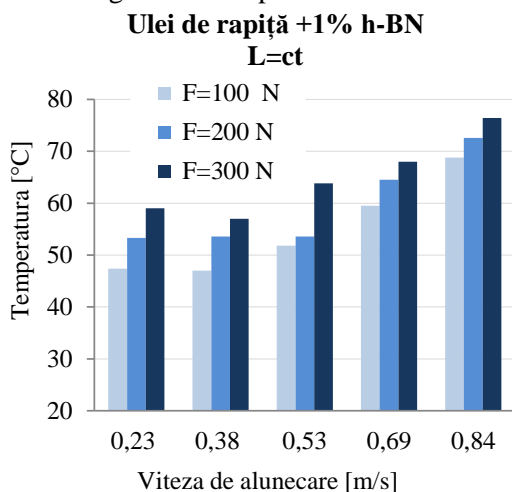


Fig. 5.24. Temperatura în baia de ulei la sfârșitul testului ($L=ct$), pentru ulei de rapiță +1% h-BN

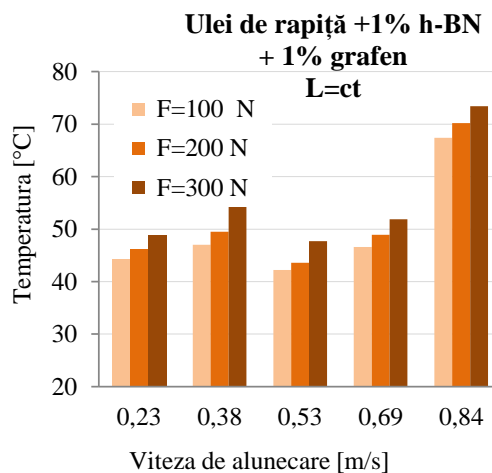


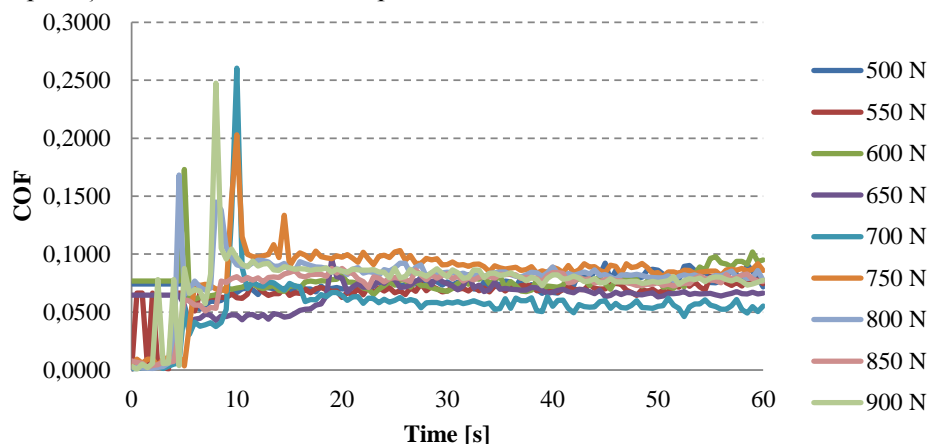
Fig. 5.25. Temperatura în baie, la sfârșitul testului ($L=ct$), pentru ulei de rapiță +1% h-BN+ 1% grafen

5.3. Analiza parametrilor tribologici în regim sever pentru ulei de rapiță și ulei de rapiță aditivat cunitrură de bor hexagonală

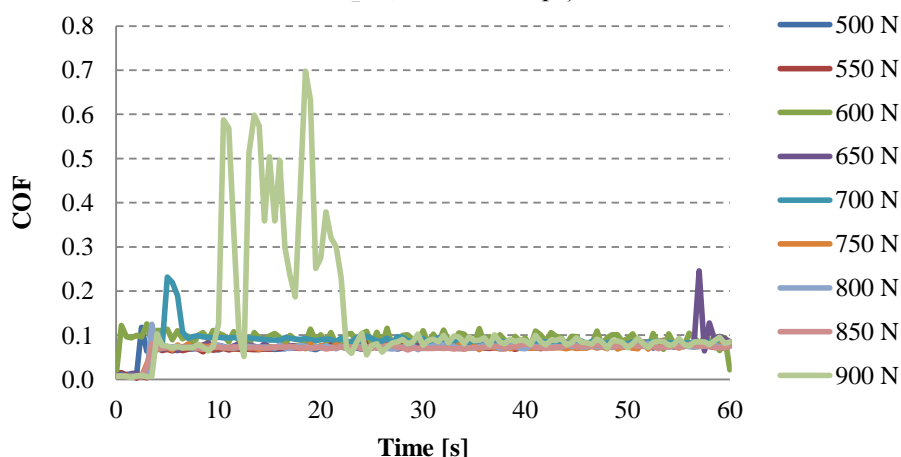
Analiza coeficientului de frecare

Din evoluțiile coeficientului de frecare (COF) pentru regim sever (Fig. 5.26) se observă:

- variații mari pentru $F=900$ N, ceea ce anunță o frecare în regim uscat, cu posibilitate de gripare, având în vedere valorile oscilante cu oscilații mari $COF=0,6...0,7$,
- faptul că apoi COF revine la valori în jur de 0,1 arată că suprafețele s-au acomodat prin uzură și a crescut suprafața de contact astfel încât presiunea maximă în contact a scăzut.



a) Ulei de rapiță



b) Ulei de rapiță +1% h-BN

Fig. 5.26. Evoluția coeficientului de frecare în regim sever

Analiza parametrilor de uzură

Prin aditivare cu 1% h-BN a uleiului de rapiță, forma curbei sarcină-WSD se modifică substanțial comparativ cu cea a uleiului de rapiță neaditivat (Fig. 5.27). Uleiul de rapiță are tendința să crească liniar WSD-ul, odată cu creșterea sarcinii spre 900 N, pe când lubrifianțul cu 1% h-BN, menține WSD-ul într-un interval foarte îngust (0,35-0,4 mm), până la 700 N, după care are o pantă mai abruptă între 700-750 N. Dacă se compară cele două curbe, rezultă că lubrifianțul aditivat are un răspuns mai bun la regimul sever, până la 700 N.

Temperatura la sfârșitul testului sever

Temperatura lubrifianțului în baia de ulei, la sfârșitul testului, la testele severe, are cam aceeași tendință, cu valori ușor mai ridicate pentru lubrifianțul aditivat (câteva grade Celsius) (Fig. 5.35). Acest lucru ar fi explicabil prin faptul că la regimul mixt, cu asperități în contact, se adaugă frecarea nanoparticulelor (rostogolire, alunecare, târâre) și faptul că aditivul nu participă la evacuarea căldurii în aceeași măsură ca lubrifianțul.

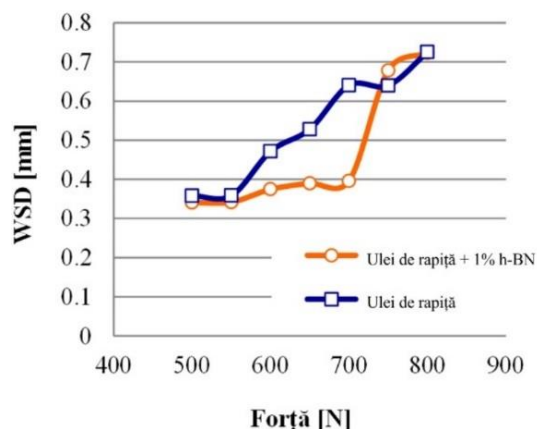


Fig. 5.27. Curba sarcină-WSD, obținută în regim sever

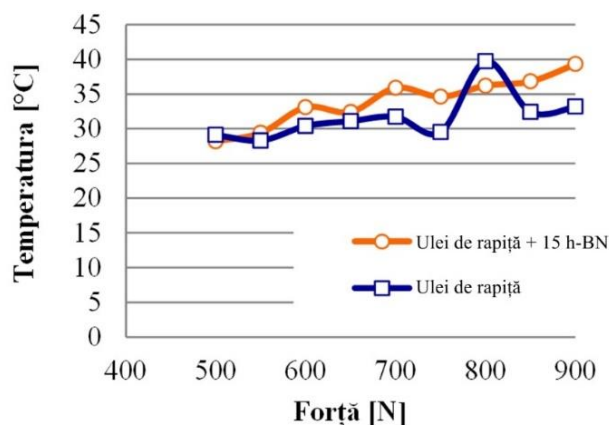


Fig. 5.28. Temperatura în baia de ulei, la sfârșitul testului, a uleiului de rapiță și a uleiului de rapiță +1% h-BN

Parametrul rezistenței peliculei de lubrifiant

Paleu V. et al. [109], au introdus parametrul rezistenței peliculei de lubrifiant (oil film strength, OFS) ca un parametru de monitorizare a procesului de deteriorare a funcționării contactului, aplicabil și la malina cu 4 bile. OFS corelează parametrii ai contactului în funcționare: vâscozitatea lubrifiantului la temperature de lucru (implicit, indicele de vâscozitate), calitatea suprafețelor în contact pe durata funcționării, rezistența la forfecare a peliculei de lubrifiant. Paleu V. et al. [109], propun o valoare critică de 300 MPa pentru gripare incipientă. Lucrări anterioare [109], [110] au raportat că acest parametru tinde să aibă valori mici când începe procesul de gripare.

Figura 5.29 prezintă evoluția OFS în funcție de sarcina aplicată pe axul mașinii. Valoarea OFS scade spre valoarea critică la 550 N pentru uleiul de rapiță, dar pentru lubrifiantul aditivat, această scădere are loc la 750 N, ceea ce indică o comportare mai bună în regim sever față de uleiul neaditivat.

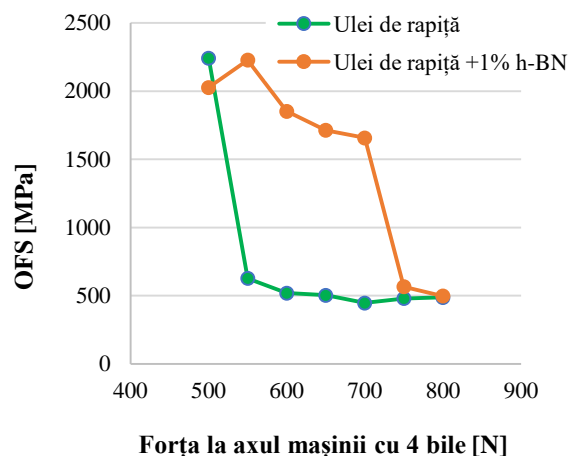


Fig. 5.29. Parametrul OFS pentru uleiul de rapiță neaditivat și uleiul de Rapiță aditivat cu 1% h-BN
 OFS se calculează cu relația

$$OFS = \frac{W}{a(WSD)} = \frac{0,408 F}{a(WSD)} \text{ [MPa]} \quad (5.1)$$

în care W este forța normală în contactul dintre bile, calculată astfel:

$$W = \frac{F}{3 \cdot \cos(\alpha)} = \frac{F}{3 \cdot \cos(35,264^\circ)} \text{ [N]} \quad (5.2)$$

F fiind forța pe axul mașinii cu 4 bile, a(WSD) este aria calculată a urmei de uzură, utilizând valoarea diametrului mediu al urmei de uzură, WSD

$$a(WSD) = \frac{(WSD)^2}{4} \text{ [mm}^2\text{]} \quad (5.3)$$

5.4. Analiza comportării tribologice a lubrifianților cu ajutorul hărților 3D

Încă din anul 1987, Ashby M. F. et al. [8] propune hărți de uzură pentru contacte fără lubrifiere, oțel-pe-oțel pentru că se poate evidenția când se face trecerea de la un proces de uzură la altul, în special trecerea de la uzură moderată, acceptabilă în funcționare, la uzura severă. Se pot observa zone de tranziție și dacă trecerea de la un proces de uzură la altul se face rapid sau pe un interval mai mare al variabilelor.

Autorul acestui studiu a realizat hărți ale parametrilor tribologici (coeficient de frecare, uzură prin WSD și rata de uzură a WSD, și temperatura la sfârșitul testului (caracterizat prin distanță de alunecare constantă), pentru setul de parametri (forță-viteză), set ce caracterizează regimul de lucru al tribotesterului cu patru bile. Hărțile sunt realizate prin interpolare cubică, în MatLab.

Figura 5.30 prezintă hărțile coeficientului de frecare. Pentru uleiul de rapiță, COF are un domeniu de valori peste 0,1, în domeniul $v=0,23...0,4$ m/s, dependența de sarcină fiind slabă, un domeniu sub 0,1 pentru viteze în jurul valorii de 0,53 m/s pentru viteză și în intervalul 100...150 N pentru forță.

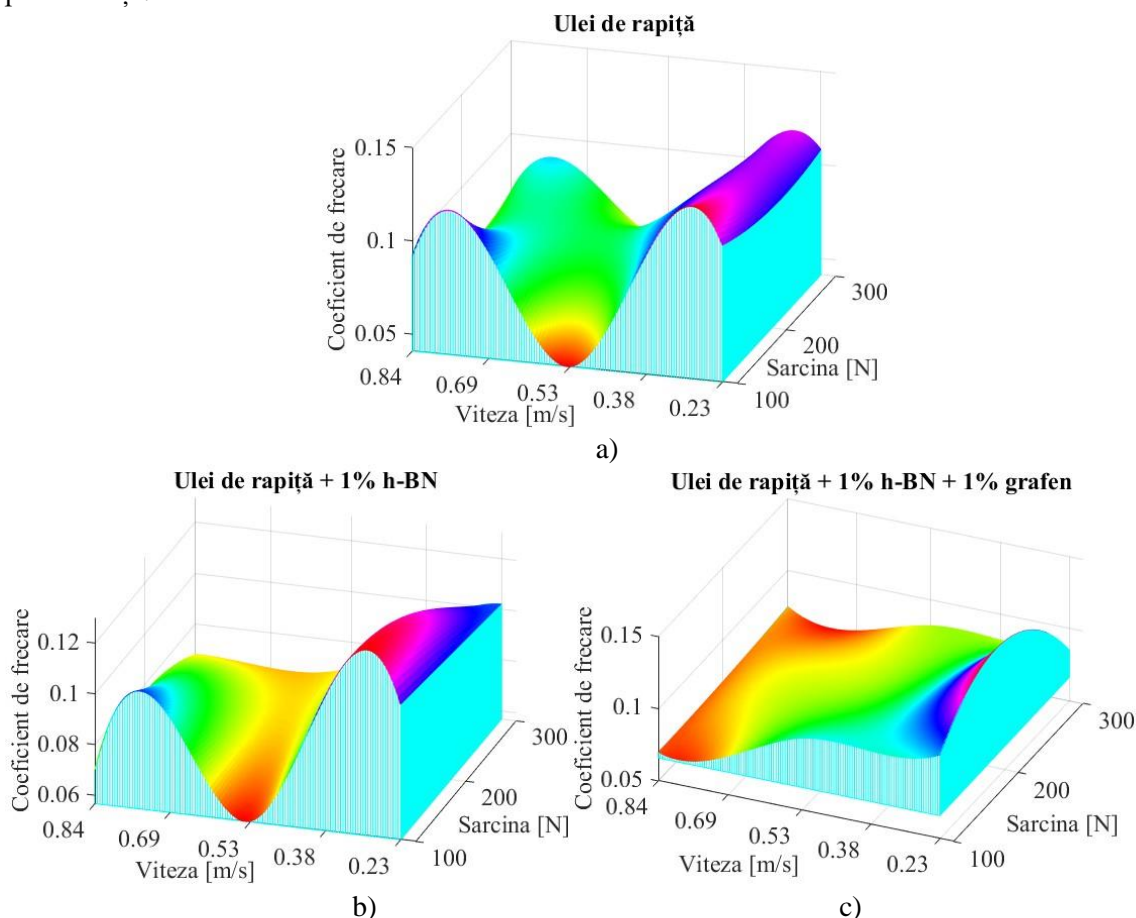


Fig. 5.30. Hărți ale coeficientului de frecare în domeniul forță-viteză

Este puțin probabil ca un sistem să funcționeze în limite așa de înguste ale regimului de lucru, procesele tehnologice, transportul presupun viteze și sarcini care evoluează pe domenii mai mari.

Aditivarea a schimbat forma suprafețelor hărților. Aditivarea uleiului de rapiță a mărit domeniul cu valori minime spre sarcinile mai mari, dar tot în jurul vitezei de 0,53 m/s. Domeniul cu valori în jurul lui 0,1 este tot în domeniul vitezelor mici și slab dependent de forța aplicată pe tribotesterul cu 4 bile. Harta pentru uleiul de rapiță aditivat cu 1% h-BN +1% grafen pare mai promițătoare în sensul coborârii suprafeței COF pentru un domeniu extins, spre vitezele mari ale intervalului studiat. Și pentru acest lubrifianț formulat de autor, dependența de forță este mai slabă.

Pentru WSD, hărțile sunt prezentate în Fig. 5.31 iar pentru $w(WSD)$ în Fig. 5.32.

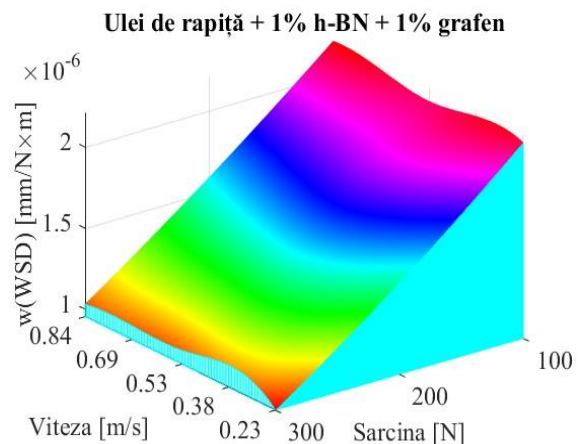
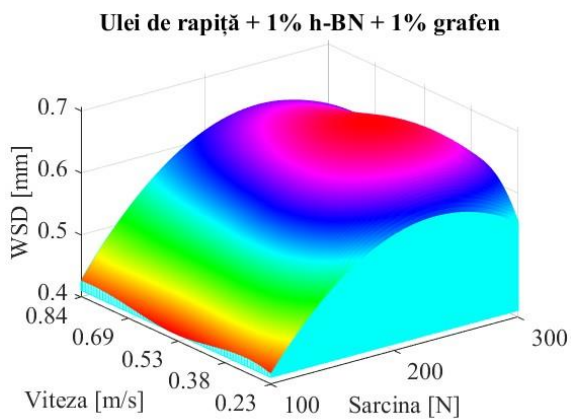
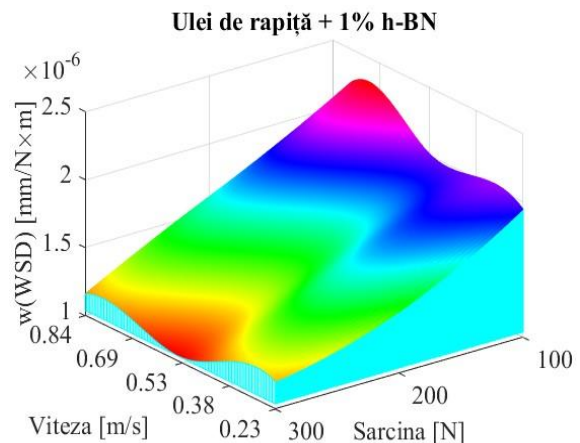
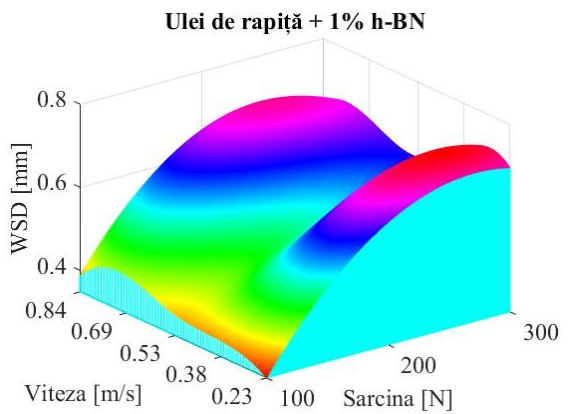
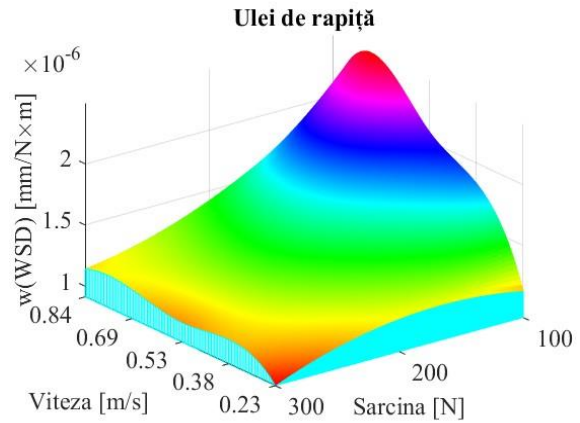
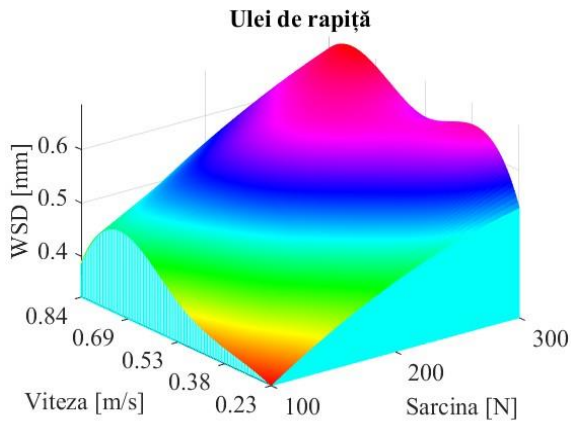


Fig. 5.31. Hărți pentru WSD în domeniul forță-viteză

Fig. 5.32. Hărți pentru $w(WSD)$ în domeniul forță-viteză

Forma hărții pentru WSD diferă pentru fiecare lubrifianț. Pentru uleiul de rapiță, este clară tendința de scădere a WSD, cu scăderea forței și vitezei, aproximativ cu același gradient. Pentru uleiul de rapiță aditivat cu 1% h-BN, domeniul cu valori mai reduse a WSD, este pentru $F=100...200$ N, dependența de viteză fiind mai slabă pe acest domeniu. Domeniul valorilor mai mari este dat de $F=200...300$ N, cu o ușoară depresiune în jurul vitezei $v=0,53$ m/s. Pentru uleiul de rapiță aditivat cu 1% h-BN+1% grafen, la aceeași sarcină, WSD depinde slab de viteză.

Comparând hărțile, lubrifianții aditivați extind domeniul valorilor mai mici pentru WSD, dar nu coboară valorile din domeniul sarcinilor mari.

Rata de uzură a WSD, notată $w(WSD)$, este și ea diferită pentru uleiul neaditivat și cele aditate. Valorile maxime ale acestui parametru nu diferă mult pentru cei trei lubrifianți, dar forma suprafețelor diferă. Uleiul de rapiță are un domeniu proeminent pentru $F=250...300$ N și viteze

$v=0,6...0,84$ m/s. Pentru uleiurile nano aditivate, suprafața hărții se apropie de una plană, cu creștere puternic dependentă de sarcină și nesemnificativ influențată de viteza de alunecare.

Hărțile pentru temperatura lubrifianțului la sfârșitul testului sunt date în Fig. 5.34. Setul de parametri variabili pentru aceste hărți este format din perechi de valori pentru forță pe axul mașinii și viteză de alunecare (F, v), reprezentând fiecare set un regim de lucru. Domeniul de maxim este aproximativ același pentru toți lubrifianții testați, dar pentru uleiul de rapiță +1% h-BN +1% grafen există un domeniu cu temperaturi mai joase mai extins și doar ușor dependent de sarcină, explicabil prin reducerea mai substanțială a frecării, indusă de prezența grafenului și de aici o cantitate mai mică de energie transformată în căldură.

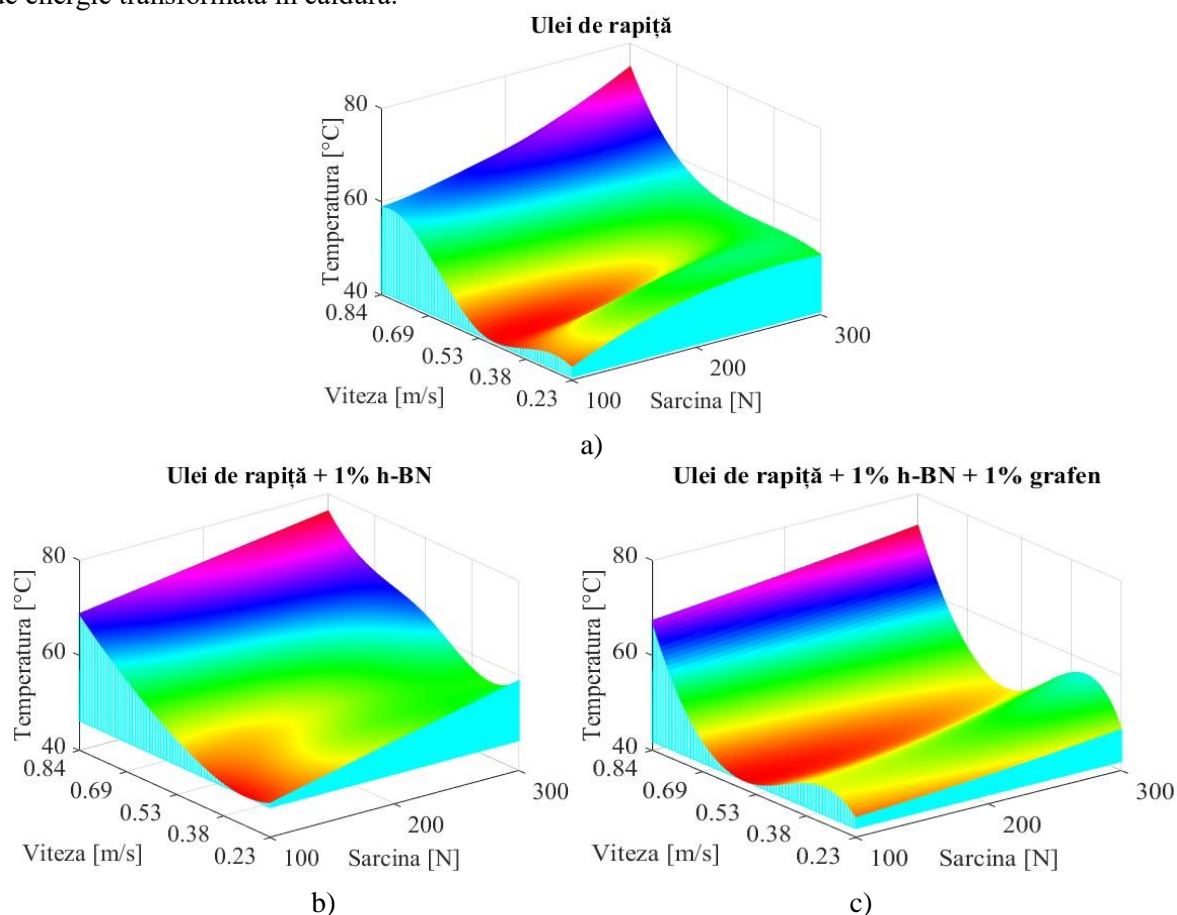


Fig. 5.33. Hărți pentru temperatura în baia de lubrifianț, la sfârșitul testului, în domeniul forță-viteză

5.5. Concluzii privind comportarea tribologică a uleiului de rapiță neaditivat și aditivat Influența concentrației aditivului asupra COF

Din analiza evoluției COF pentru uleiul de rapiță, se observă că la viteza $v=0,38$ m/s, COF crește odată cu forța, cea mai are valoare înregistrându-se pentru $F=300$ N. La $v=0,53$ m/s, ordinea COF s-a modificat, pentru $F=300$ N obținându-se valori mai mici comparativ cu cea pentru $F=200$ N. Acest lucru se explică prin modificarea regimului de lucru de la un regim mixt sau limită la viteza mai mică, spre un regim cu peliculă de fluid (parțială sau totală), ceea ce este în concordanță cu teoria EHD, formulată de Dowson și Higginson în 1967 [33]. Această teorie demonstrează că viteza are o influență mai mare în instalarea unui regim cu peliculă completă într-un tribosistem lubrifiat. Se observă că, pentru $v=0,69$ m/s, evoluțiile COF sunt grupate într-un interval mult mai îngust, ceea ce ar argumenta că pentru această viteză și pentru sarcinile aplicate (100...300 N) există o peliculă de fluid care separă corpurile solide în mișcare, COF fiind în jurul valorii 0,04...0,06.

La concentrația de 0,25% h-BN, evoluția COF este mai neuniformă decât cea a uleiului de rapiță neaditivat. La viteze mai mari, apar variații pe durata a zeci de secunde, care ar putea reflecta aglomerarea particulelor în contact sau lipsa acestora din contact și creșterea COF din cauza

contactului direct. Valorile COF sunt mai mari decât cele obținute cu uleiul neaditivat, fapt explicat prin frecarea tip „cu al 3-lea corp”, al particulelor de aditiv. La $v=0,38$ m/s, s-au obținut valori ale COF în jur de 0,1, valoare care caracterizează regim mixt sau limită. Doar la viteza $v=0,69$ m/s, COF a scăzut în intervalul 0,04...0,08, ceea ce arată că particulele circulă prin fluid sau odată cu fluidul, fără a genera frecare intensă cu corpurile solide.

Pentru concentrația de 0,5% h-BN, valorile COF sunt mai grupate și mai reduse decât cele pentru $v=0,38$ m/s și $v=0,53$ m/s. În acest stadiu al realizării planului de testare se observă că valorile COF pentru $v=0,69$ m/s sunt foarte mici, mult diferite față de cele din celelalte teste.

La concentrația de 1% h-BN, evoluția COF este într-o bandă îngustă pentru $v=0,38$ m/s și pentru $v=0,53$ m/s, dar pentru regimul normal cel mai sever ($F=300$ N, $v=0,69$ m/s), evoluția COF este mai neuniformă și există tendința să se obțină valori mai mari pentru sarcina mai mică.

Pentru testele dublate, valorile COF sunt comparate în Fig. 5.34. Dacă se consideră drept criteriu acest parametru tribologic, că uleiul de rapiță răspunde mai bine la sarcini mici și viteze mici. Aditivarea uniformizează COF în domeniul vitrezelor mai mari și a sarcinilor mai mari, dar nu se reduce substanțial față de uleiul neaditivat.

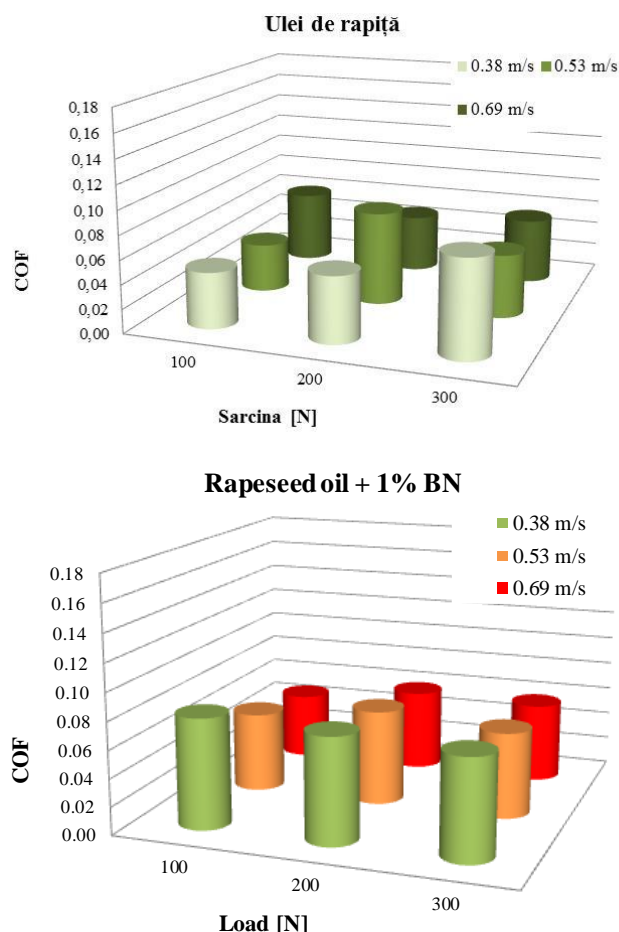


Fig. 5.34. Media coeficientului de frecare (COF) pentru test de 1 h

Pentru lubrifianții aditivați se obțin valori reduse pentru concentrațiile de 0,5% h-BN și 1% h-BN. Pentru 0,25% h-BN, COF este mare pentru $v=0,38$ m/s și $v=0,53$ m/s față de valorile obținute cu ulei de rapiță neaditivat. La 1% h-BN, influența regimului este mai scăzută, în sensul că valorile medii ale COF sunt grupate într-un interval mai mic. De aici rezultă ca o concentrație prea mică de aditiv (de exemplu, 0,25% h-BN) crește COF din cauza că particulele se pot aglomera sau nu se mai depozitează uniform pe suprafețele contactului, permițând un contact direct al corpurilor solide.

Influența concentrației aditivului asupra parametrilor de uzură

Influența concentrației aditivului asupra uzurii, exprimată prin media diametrului urmei de uzură (WSD) se observă în Fig. 5.13. Graficele sunt realizate pentru teste de 1 h (deci cu distanțe de alunecare diferite în funcție de viteza de încercare) și de aceea analiza este făcută păstrând viteza constantă (și, implicit, distanța de alunecare). La viteze mari uzura bilelor a crescut pentru concentrații mici. Deci, aditivarea are un optim al concentrației aditivului care trebuie determinată experimental, aici obținându-se rezultate mai bune pentru concentrația de 1% h-BN.

Influența concentrației aditivului asupra ratei de uzură se observă din Fig. 5.14. Concentrațiile de 0,25%wt și 0,50%wt nu au dat rezultate satisfăcătoare, valorile $w(WSD)$ fiind mai mari decât ale uleiului de rapiță, dar pentru 1%wt nano aditiv, valorile acestui parametru sunt mai mici decât cele ale uleiului de bază, justificând aditivarea în această concentrație.

În regim mai sever ($v=0,69$ m/s, $F=200...300$ N), parametrii tribologici măsoarați arată că lubrifianțul aditivat are o comportare mai bună, reflectată, în special, prin WSD și panta curbei WSD-sarcină. La toate sarcinile, aditivarea uleiului de rapiță nu se justifică pentru că WSD aditivat este puțin mai mare ca WSD neaditivat. Dar WSD are o comportare mai puțin dependentă de regimul de testare pentru uleiul aditivat, calitate cerută în procese cu regim variabil. Rata de uzură a WSD (vezi Fig. 5.14) este mai puțin dependentă de regimul de testare.

Prima valoare unde WSD scade pentru uleiul de rapiță +1%h-BN apare la $v=0,38$ m/s și $F=300$ N. Începând cu vitezele mai mari, valorile mai mici pentru WSD apar pentru ($v=0,53$ m/s, $F=300$ N), ($v=0,69$ m/s și $F=100$ N), ($v=0,39$ m/s, $F=300$ N) și ($v=0,84$ m/s, $F=300$ N), dar pentru teste cu $L=ct$.

Rezultatele privind uzura folosind uleiul de rapiță aditivat, nu prezintă rezultate spectaculoase pentru parametrii evaluați în acest studiu, dar pun în evidență faptul că aditivii „nivelează” dependența parametrilor de uzură de sarcină și viteză, lucru care este de dorit în practică pentru regimuri cu schimbări dese ale parametrilor de exploatare.

Capitolul 6

Inflamabilitatea uleiului de rapiță și a uleiului de rapiță aditivat cu 1% nitrură de bor hexagonală, pe suprafețe calde

6.1. Inflamabilitatea fluidelor și teste pentru evaluarea acestora

Analiza consecințelor focului în zona de lucru este astăzi mult mai complexă și trebuie să pună în evidență implicațiile pe termen scurt și lung: costurile întreruperii producției, costurile legate de sănătatea și securitatea personalului, impactul asupra mediului și a imaginii organizației etc.

Termenul de rezistent la foc este prost înțeles sau interpretat relativ când este vorba despre fluide; specialiștii au propus să se standardizeze terminologia și să se revizuiască metodele de testare acceptate pentru a aprecia rezistența la foc a unui fluid [48], [53]. Nu există o singură proprietate sau un singur test pentru un fluid, care să cuantifice calitativ rezistența lui relativă la foc sau la aprindere. De obicei, testele pentru evaluarea rezistenței la foc a fluidelor sunt „incidente simulate” astfel încât acestea să fie o replică repetabilă a celui mai rău scenariu posibil în aplicațiile tipice în care un fluid este utilizat lângă un potențial pericol de foc. Fluidele trec sau nu trec aceste încercări și cele care le trec sunt incluse în recomandări [176].

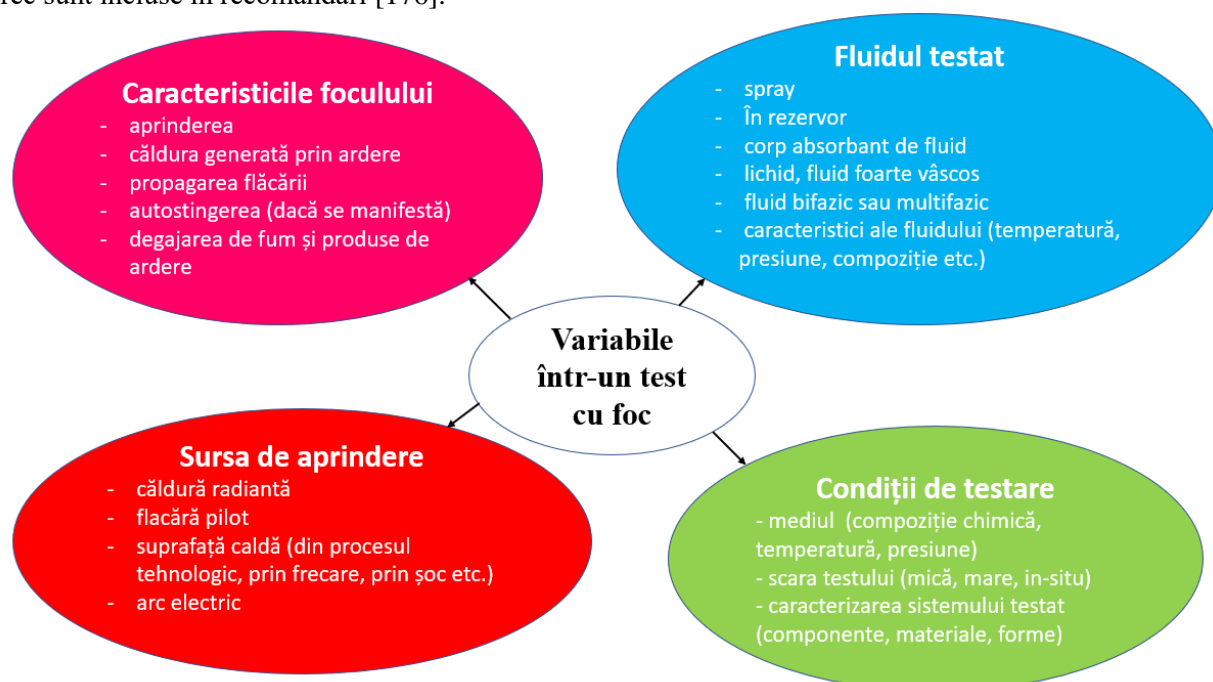


Fig. 6.1. Variabile în încercări cu foc, numai pentru fluide, după [168]

Sursele potențiale de aprindere includ nu numai metal încălzit la roșu sau topit, scânteii sau flăcări, dar și suprafețe fierbinți, rezultate din funcționare normală sau accidentală severă. Fluidele rezistente la foc, chiar dacă sunt mai sigure, costă mai mult decât fluidele pe bază de petrol și/sau necesită modificări ale echipamentului sau ale parametrilor de funcționare.

O particularitate a acestor teste pentru evaluarea inflamabilității fluidelor este aceea că rezultatul testului este dat ca „trece” sau „nu trece”. Fluidul care a trecut testele este inclus în recomandările specialiștilor sau în aprobări, dar acestea sunt supuse reglementărilor regionale (în SUA: Approval Guide or List of Qualified Fluids), în Uniunea Europeană: [173], [174], [175]—sau în normative naționale).

Printre caracteristicile de inflamabilitate ale unui fluid se numără [129]: punctul de fum, punctul de aprindere, punctul de foc (de ardere), punctul de autoaprindere sau punctul de ardere spontană, punctul (sau intervalul) de aprindere pe suprafață caldă. Un interes deosebit este pentru determinarea acestor caracteristici pentru structuri organice și mai ales pentru fluide hidraulice și lubrifiante [145].

Pentru uleiuri vegetale, aceste caracteristici, cele trei puncte, de fum, de aprindere și de ardere, depind de conținutul de acizi grași saturați [free fatty acids]. O creștere a conținutului de acizi grași

nesaturați provoacă o scădere a punctului de aprindere, de la 230 °C la un conținut de 0,01% acizi grași liberi, la 93 °C dacă acest conținut se apropie de 100%. În aceleași condiții punctul de aprindere va scădea de la 330 °C la 193 °C iar punctul de ardere de la 363 °C la 221 °C [37]. Totuși, compoziția în acizi grași joacă un rol minor în modificarea acestor trei puncte de evaluare a inflamabilității atunci când există lanțuri moleculare scurte și medii.

Necesitatea de a se evalua riscul de aprindere în cazul fluidelor pentru a asigura compatibilitatea cu cerințele de siguranță este prezentă în directive europene, una din cele mai importante în domeniul siguranței fiind Directiva 94/9/EC (the Explosive Atmospheres. ATEX Directive) [136]. Cercetări privind selectarea unui fluid tehnic expus riscului de a se aprinde, evaluarea riscului la foc în cazul fluidelor tehnice sunt și în literatura de specialitate [48], [51], [128].

Inflamabilitatea pe suprafețe calde, ca proprietate a fluidelor tehnice, devine din ce în ce mai cercetată și legată de aplicații practice, deoarece acest eveniment (nedorit) de scurgere a fluidului pe suprafețe calde, dacă are loc, poate provoca foc, autoaprindere și chiar explozie [52], [53], [62].

6.2. Echipamentul și procedura de încercare

Echipamentul, existent la Centrul de Cercetare „Mecanica și Tribologia Straturii Superficial” de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, este prezentat în Fig. 6.2 și se numește instalație automatizată pentru testarea inflamabilității fluidelor pe suprafețe calde. Este o soluție de proiectare modulată în vederea realizării de teste asupra inflamabilității fluidelor pe suprafețe calde, realizată după soluția oferită de coordonatorul tezei, în anul 2008. Instalația constă din module care asigură pregătirea, efectuarea și prelucrarea datelor testelor de acest tip.

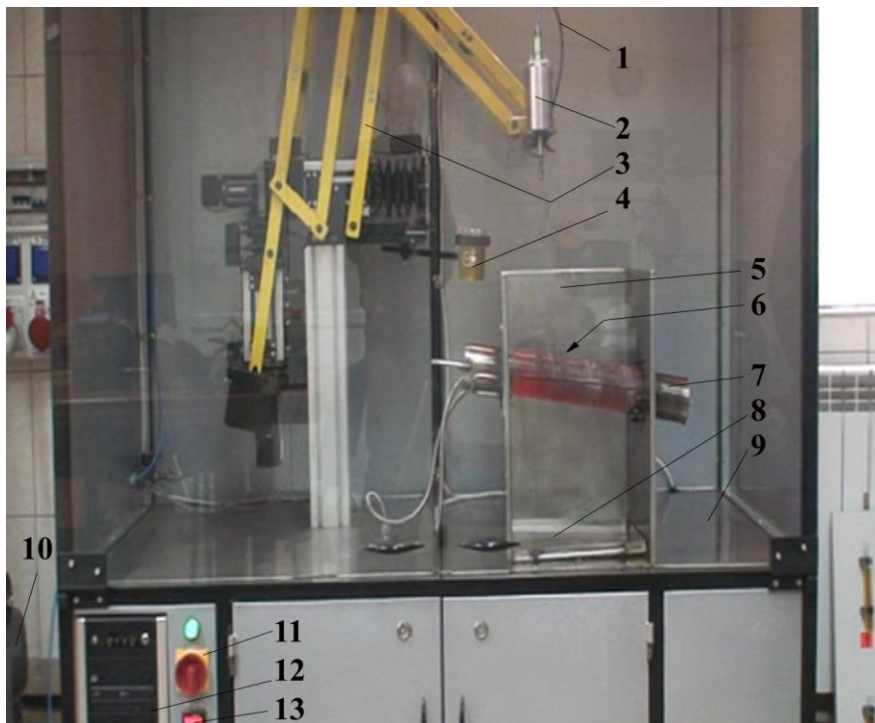


Fig. 6.2. Instalația de testare a inflamabilității fluidelor pe suprafață caldă. 1 – sistem cu tuburi de răcire pentru picurător, 2 – picurător cu manta de răcire, 3 – manipulator 2D pentru picurător, 4 – rezervor cu fluidul de încercat, 5 – incintă din oțel inoxidabil, 6 – termocuplu protejat prin carcasă sudată pe tubul înclinat, 7 – tubul înclinat, încălzit cu o rezistență electrică, poziționată la interiorul acestuia, 8 – tavă pentru colectarea fluidului care cade de pe tub, 9 – incintă ventilată și protejată cu geam rezistent la foc, 10 – compresorul care deservește picurătorul, 11 – întrerupător principal, 12 – computer care asigură reglarea și funcționarea instalației, 13 – display pentru temperatura tubului înclinat

Procedura respectă standardul SR EN ISO 20823:2004 și oferă posibilitatea acționării automate a instalației, înregistrarea datelor și filmarea testului. Încercarea include următoarele etape [186].

1. Curățarea suprafeței exterioare a tubului care trebuie să fie aproximativ la temperatura camerei, prin frecare cu burete de sârmă, urmează o curățare cu vata absorbantă înmuiată cu solvent de curățare și, în final cu vată absorbantă uscată. Să va asigurați că particulele metalice nu sunt deloc lăsate pe suprafața particulei metalice. Curățarea tubului între teste este de preferat să fie făcută fără scoaterea lui din suport, dar cu elementul de încălzire izolat electric sau scos.
2. Montarea picurătorul vertical deasupra axei tubului și la 300 mm deasupra suprafeței, la mijlocul tubului înclinat.
3. Umplerea picurătorul cu 10 ml fluid, la 20°C până la 25°C. Testele efectuate s-au realizat numai pe mijlocul tubului, evitându-se ușoarele distorsiuni ale temperaturii din cauza circulației aerului în incinta de încercare.
4. Testarea timpului de picurare a fluidului și reglarea vitezei de picurare cu ajutorul unui mic robinet montat pe conducta de curgere (tubul se păstrează neîncălzit).
5. Conectarea elementului de încălzire și echilibrarea temperaturii la valoarea dorită de operator (maximum 700 °C ± 5 °C în standard, toleranța instalației fiind ± 2,5 °C), așa cum indică traductorul în contact cu tubul și protejat printr-o incintă metalică sudată de tubul înclinat.
6. Verificarea închiderii geamurilor anti-explozie (instalația nu pornește dacă geamurile nu sunt correct închise).
7. Picurarea fluidului pe tub la o viteză constantă de picurare, astfel încât 10 ml de volum testat să cadă pe tub în 40 s până la 60 s.
8. Observarea și filmarea comportării fluidului, atât pe suprafața tubului cât și atunci când înregistrați orice flacără sau ardere de pe tub sau când este colectat fluidul în tava de dedesubt.
Se repetă testul încă de 2 ori la aceeași temperatură, cu respectarea etapelor de la punctul 2 până la punctul 5.

Dacă se cere determinarea unei temperaturi de aprindere, selectați temperatura nouă (sub 700°C) și repetați procedura de la 1 până la 6. De obicei, se începe cu o temperatură apropiată de punctul de aprindere al fluidului, dacă este dat în literatura de specialitate. În funcție de rezultat, dacă fluidul nu se aprinde se face testul la o temperatură mai mare cu 50...100 °C ; dacă fluidul arde la o anumită temperatură, se aplică metoda înjumătățirii intervalului pentru determinarea următoarei valori a temperaturii de încercare. Se repetă procedura până când fluidul nu mai arde repetat la 3 încercări consecutive iar diferența între aceasta și temperatura imediat mai mare la care fluidul arde nu poate fi mai mică decât câmpul de toleranță pentru sistemul de măsurare al temperaturii (aici 5°C).

6.3. Analiza rezultatelor

Din filmele realizate s-au selectat cadre care indică momente caracteristice comportării fluidului la temperatura de încălzire a tubului, incluzând momentul primei picături pe tub, momentul începerii degajării de fum, momentul aprinderii uleiului, imagini cu flăcări de diverse intensități, pe tub și/sau în tavă, momentul stingerii flăcării (auto-extincție, dacă se întâmplă înainte de terminarea testului), ultimul moment al încercării, momente ale arderii după încetarea încercării, dacă este cazul.

Figura 6.3 prezintă o încercare efectuată la temperatura tubului înclinat de 510 °C, uleiul de rapiță neaprinzându-se.

Nu există diferențe calitative semnificative între comportarea uleiului la temperaturi diferite de ardere în domeniul 500...550 °C. La 510 °C (Fig. 6.3), începând de la secunda 3, uleiul de rapiță degajă un fum alburiu, nu în cantitate prea mare, vizibil și la ultimele momente ale testului. După prima încercare, pe durata căreia uleiul de rapiță nu s-a aprins, la a doua încercare efectuată la 510 °C, uleiul s-a aprins în secunda 9 (Fig. 6.3), cu flacără destul de mare, continuând să ardă mai potolit pe tub, ultimele picături căzute pe tub arzând puțin mai jos pe tub și chiar sub el, dar nu în tavă. De aceea, efectuarea a cât mai multe teste în intervalul în care există probabilitatea de aprindere este importantă pentru stabilirea temperaturii maxime la care fluidul nu se aprinde. Standardul prevede trei încercări consecutive pentru care fluidul nu se aprinde dar din experiența acestei campanii de teste, dar autorul a constatat că numărul testelor efectuate la aceeași temperatură trebuie să fie mai mare, cinci sau șase, astfel încât să crească gradul de încredere în rezultatele obținute.

Aceiași comportare, „ambiguă”, caracterizează uleiul de rapiță și la temperaturile de 505 °C și 500 °C, în sensul că testele „nu arde” alternează cu testele „arde”. Deși s-a observat că fluidul scurs de pe tub poate arde, uleiul de rapiță nu arde în tavă. Aprinderea este intensă, dar cu o întârziere de

câteva secunde și intensitatea flăcării variază. Pentru testul efectuat la temperatura tubului de 520 °C, uleiul de rapiță se aprinde după numai 5 secunde și, pe durate scurte, flacăra îmbracă tubul, eveniment deosebit de periculos pentru că astfel tubul își crește temperatura, întreținând o ardere mai violentă.

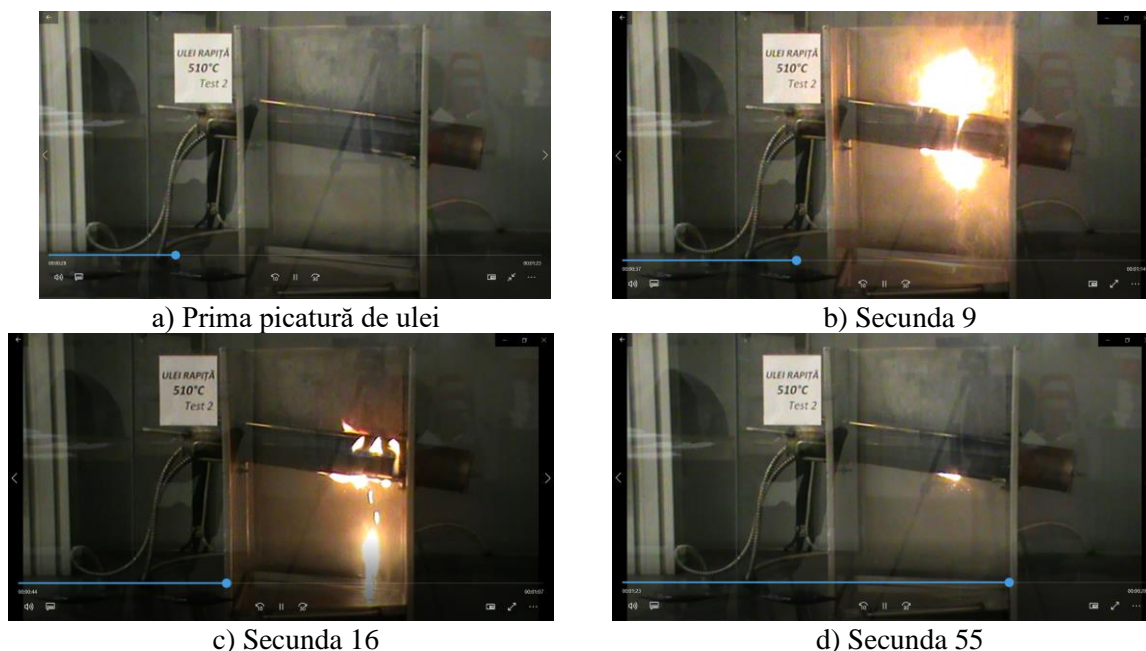


Fig. 6.3. Testul 2, cu ulei de rapiță, la temperatura tubului înclinat de 510 °C

Filmele înregistrate ale testelor sunt dovada că 495 °C este temperatura maximă la care uleiul de rapiță nu arde (trei teste consecutive au dat același rezultat), dar discuții recente la ISO și în forumurile de specialiști propun mai mult de 3 teste, chiar 6...9 teste.

Uleiul de rapiță aditivat cu 1% h-BN are același tipar în procesul de ardere ca și uleiul de bază. Foarte probabil urmele albe de pe tub să fie particule de h-BN prinse în produsele de ardere (Fig. 6.4). Temperatura de oxidare a h-BN fiind foarte ridicată (800...1200 °C), mult peste temperatura tubului, dar și a flăcării. Temperaturi mai mari ale flăcării sunt obținute doar pentru combustibili (de exemplu, flacăra etanului are 1900°C, dar substanțe organice considerate ne-combustibile au temperatura făcării mai joasă, 400...800 °C).

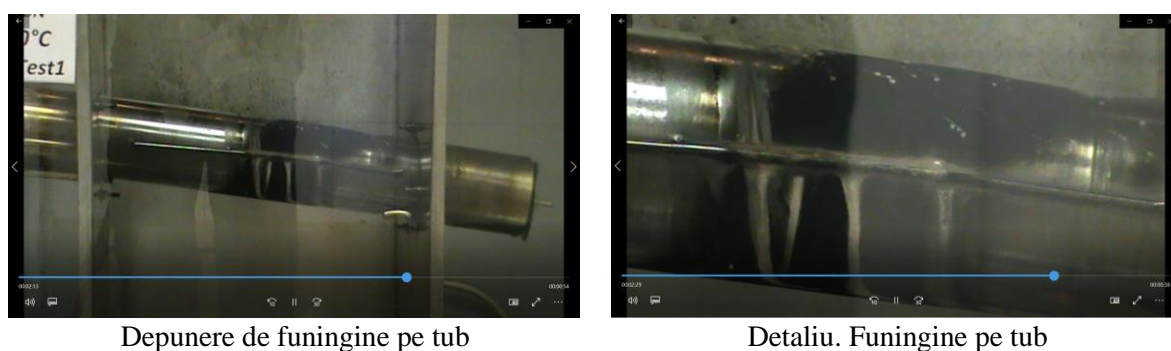


Fig. 6.4. Depuneri carbunoase pe tub, cum au rămas la sfârșitul testului cu ulei de rapiță +1% h-BN

Figura 6.5 prezintă imagini dintr-un test efectuat la temperatura tubului de 485 °C, pe durata lor, lubrifiantul aprinzându-se. Dacă, după teste consecutive la temperaturi mai joase cu câteva grade, se constată că se mărește timpul de la care fluidul se aprinde, acesta este un semn că teste se apropie de temperatura la care fluidul, în mod repetat, nu se mai aprinde. Deși ar fi fost de așteptat ca adaosul de 1% h-BN să crească temperatura la care uleiul de rapiță se aprinde, testele au arătat că temperatura la care lubrifiantul aditivat se aprinde este cu 10...15 °C mai coborâtă. Cercetări

suplimentare sunt necesare, rezultatul este argumentat prin teste și trebuie să se țină seama de ele la evaluarea riscului când se utilizează acest lubrifianț.

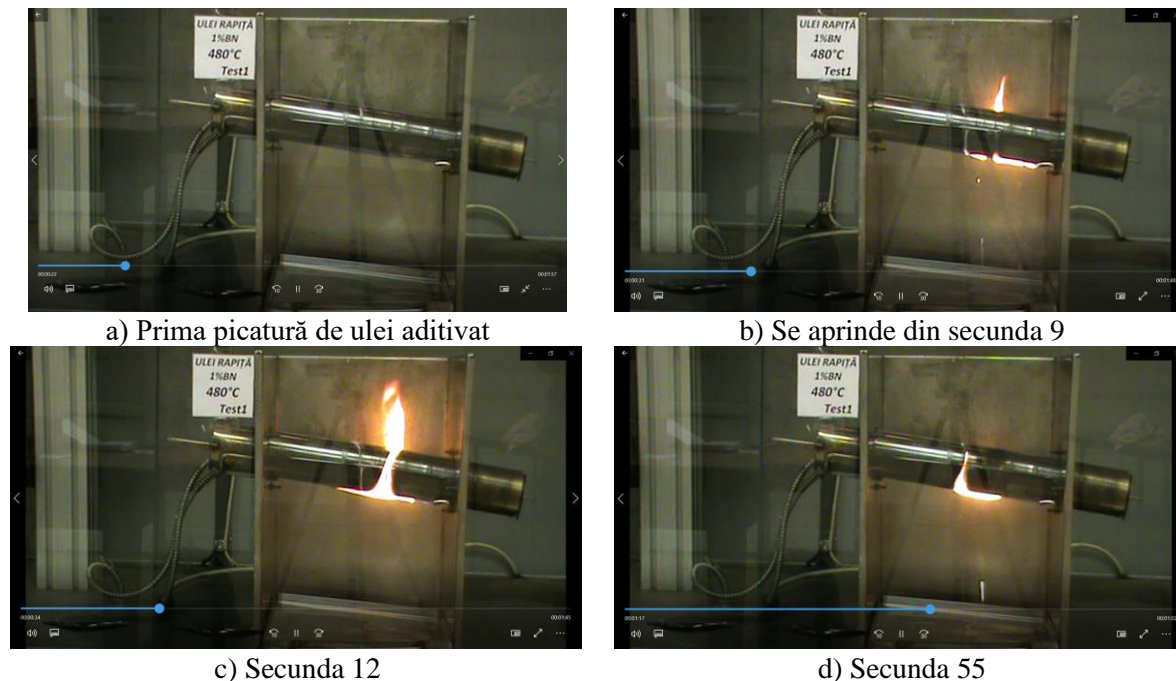


Fig. 6.5. Încercarea 1, cu ulei de rapiță aditivat cu 1% h-BN, la temperatura tubului înclinat de 480°C (fluidul se aprinde)

Figura 6.6. prezintă rezultatele încercărilor, în ordinea efectuării lor și până la obținerea a trei încercări consecutive pentru care fluidul nu arde.

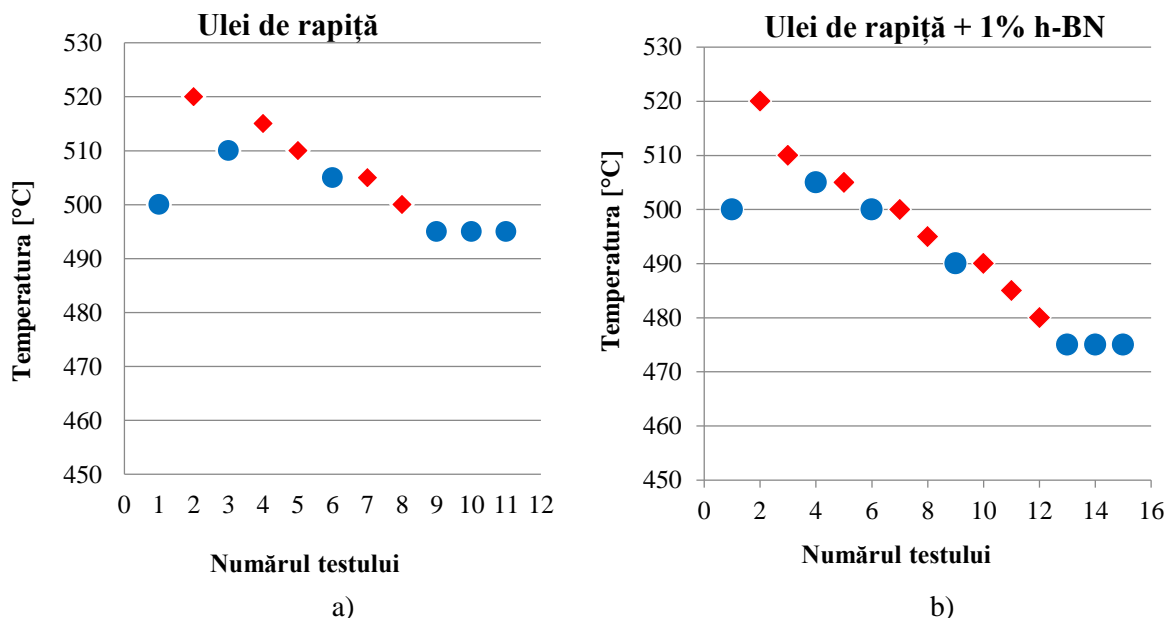


Fig. 6.6. Rezultatele încercărilor pentru a) uleiul de rapiță și b) uleiul de rapiță aditivat cu 1% h-BN

6.4. Analiza FTIR pentru eșantioanele de lubrifianț rezultate după testarea la inflamabilitate pe suprafețe calde

6.4.1. Aparatura și metoda de analiză

Robinson N. [120], a prezentat un model de spectogramă a unui lubrefiant pe care se pot identifica modificări specifice utilizării fluidului (Fig. 6.7). Se pot evidenția particule de uzură,

compuși rezultați în urma forfecării mecanice și/sau oxidării sau radiațiilor chimice componentelor lubrifiantului (pentru uleiul de bază și aditivi).

În toate sistemele de lubrifiere, compușii organici expuși la temperaturi și presiuni ridicate în prezența oxigenului se vor oxida parțial sau total (reacționează chimic cu oxigenul). Există o varietate de produse secundare, rezultate în timpul procesului de ardere, cum ar fi cetone, esteri, aldehide, carbonați și acizi carboxilici, iar distribuția și compoziția exactă a acestor produse sunt complexe.

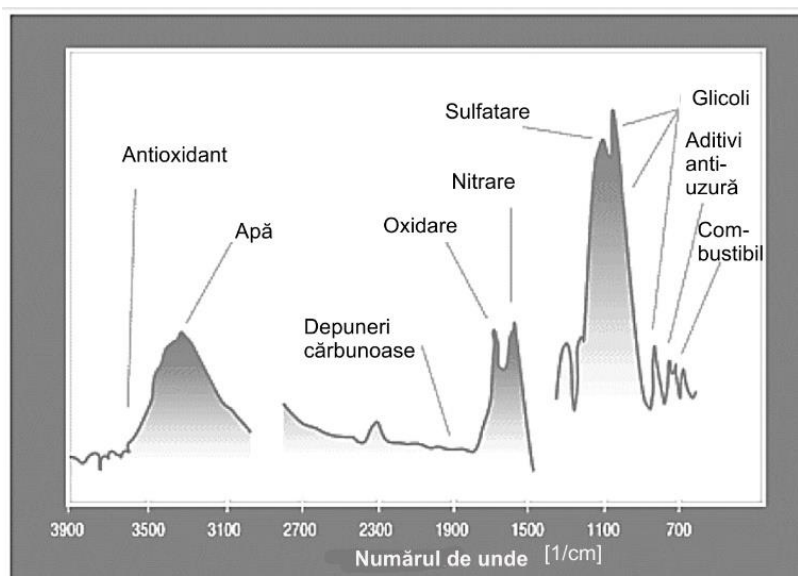


Fig. 6.7. Imagine tipică a unui spectru de absorbție pentru un lubrifiant uzat [120]

Unii dintre acești compuși sunt dizolvați de ulei sau rămân în suspensie, datorită aditivilor dispersanți din ulei. Acizii carboxilici contribuie la aciditatea uleiului de motor și își epuizează rezerva de bază pe măsură ce are loc neutralizarea. Efectul net al oxidării prelungite este că, din punct de vedere chimic, uleiul devine acid provocând coroziune, în timp ce apare și o creștere a vâscozității.

Analiza spectrometrică FTIR poate determina nivelul de oxidare prin răspunsul grupării carbonil (C=O) în domeniul $1800...1670\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 6.7), energia IR fiind absorbită datorită legăturilor de carbon - oxigen din uleiul oxidat. Foarte puțini compuși găsiți în lubrifiantii petrolieri neuzați au absorbții semnificative în acest domeniu. Monitorizarea acestei regiuni este astfel o măsurătoare directă a nivelului de oxidare, în comparație cu altă metodă, cum ar fi, numărul de aciditate (AN), care ia în considerare toate speciile acide din ulei. Analiza FTIR oferă o informație cu un bun coeficient de încredere asupra modificărilor din lubrifiantii uzați, dar informația trebuie completată cu cea obținută prin alte teste și analize, pentru a face o diagnoză cât mai relevantă a probelor de ulei uzat. Totuși, variațiile spectrelor IR pentru uleiuri vegetale nu sunt ușor de observat deoarece compoziția lor este similară [286].

Spectrometrul utilizat în acest studiu, este ALPHA II, de la Facultatea de Științe și Mediu, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați) și este utilizat cu succes în aplicații FT-IR din orice industrie, fie că este vorba de cuantificare, identificare necunoscutelor, verificarea materiilor prime, controlul calității sau cercetare.

Procedura este simplă. Se prelevează cu o pipetă puțin fluid și se lasă să cadă câteva picături pe fereastra aparatului (curățat în prealabil). Analiza este redată pe monitorul computerului sub formă de spectru de absorbție. Soft-ul dedicat poate identifica numărul de undă al peak-urilor de pe grafice.

6.4.2. Rezultate ale analizei FTIR

Oxidarea uleiurilor vegetale produce hidroperoxizi și compuși volatili cu masă moleculară mică, cum ar fi aldehidele, cetonele, acizii carboxilici și alcani și alcheni cu lanțuri moleculare scurte. Apar reacții termice la contactul cu suprafața caldă, constând în monomeri și polimeri ai trigliceridelor [125].

Figura 6.8 prezintă un spectru de absorbantă pentru uleiul de rapiță utilizat în acest studiu, cu identificarea numerelor de undă pentru peak-uri. Rezultate similare au obținut și Jiang D. et al. [74], [95] și Lu Y. et al. [96], cu diferențe foarte mici, de miimi de procente.

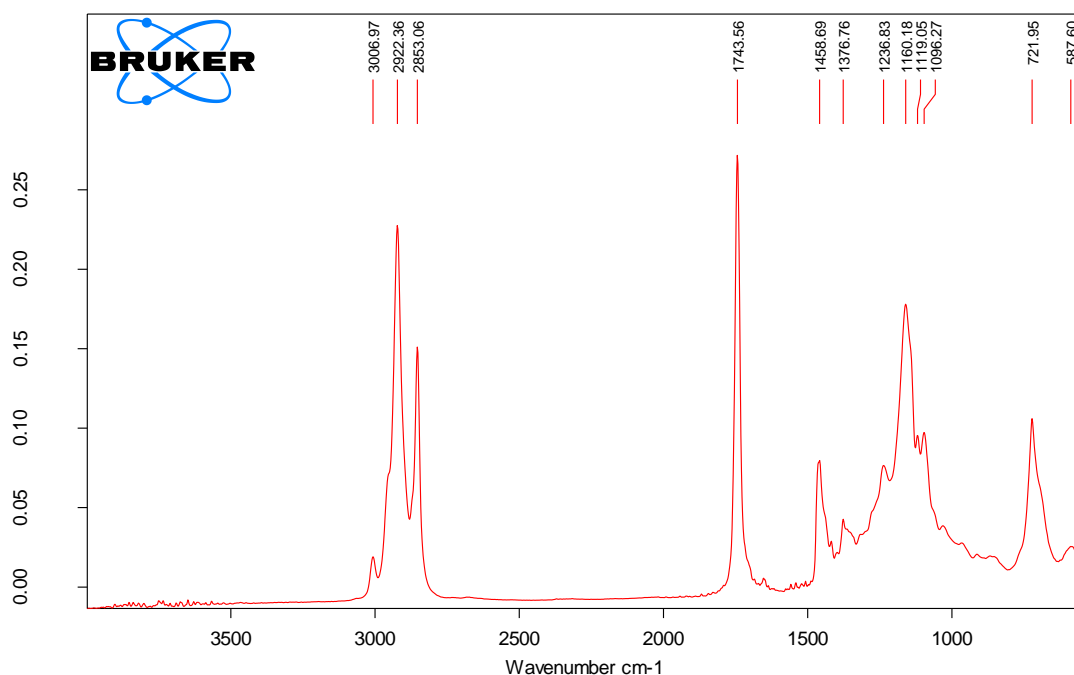


Fig. 6.8. Spectru de absorbantă al uleiului de rapiță, utilizat în acest studiu

Tabelul 6.1. Alocarea peak-urilor în spectrul FTIR al uleiului de rapiță

Numărul de undă [cm ⁻¹]			Gruparea funcțională	Modul de vibrație
Lu Y., 2014 [96]	Fig. 6.9	Δ[%]		
1	2	3	4	5
3010	3006,97	-0.101	=C-H (cis-)	Întindere
2924	2922,36	-0.056		Întindere
2856	2853,06	-0.103	-C-H(CH ₂)	Întindere
1746	1743,56	-0.140	-C-H(CH ₂)	Întindere
1650		-	-C=O (ester)	Întindere
1465	1458,56	-0.442	-C=C- (cis)	Îndoire
1420			-C-H(CH ₂)	Îndoire
1375	1376,76	0,128	=C-H(CH ₃)	Îndoire simetrică
1240	1236,83	-0,256	-C-O	Întindere
1160	1160,18	0,016	-C-O	Întindere
1120	1119,05	-0,085	-C-O	Întindere
1110	1096,27	-1,252	-C-O	Întindere
966			-HC=CH- (trans-)	Îndoire în afara planului
721	721,95	0,123	-CH ₂ -	pivotare
690			-HC=CH- (cis)	Îndoire în afara planului
	587,60			

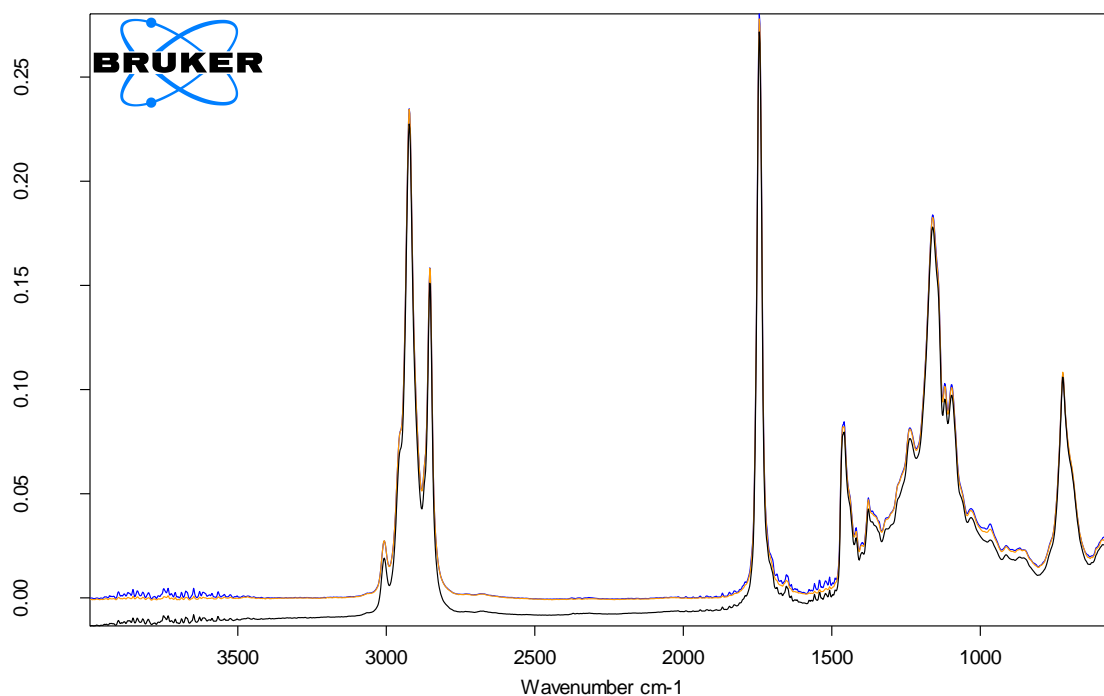
$$\Delta[\%] = (\text{coloana 2} - \text{coloana 1}) \cdot 100 / \text{coloana 2}$$

Calitatea uleiului utilizat (furnizat de Expur București) este evidențiată și prin suprapunerea spectrelor de absorbantă pentru trei eșantioane diferite (Fig. 6.9), câte unul din fiecare din cele trei recipiente de 5 l livrate.

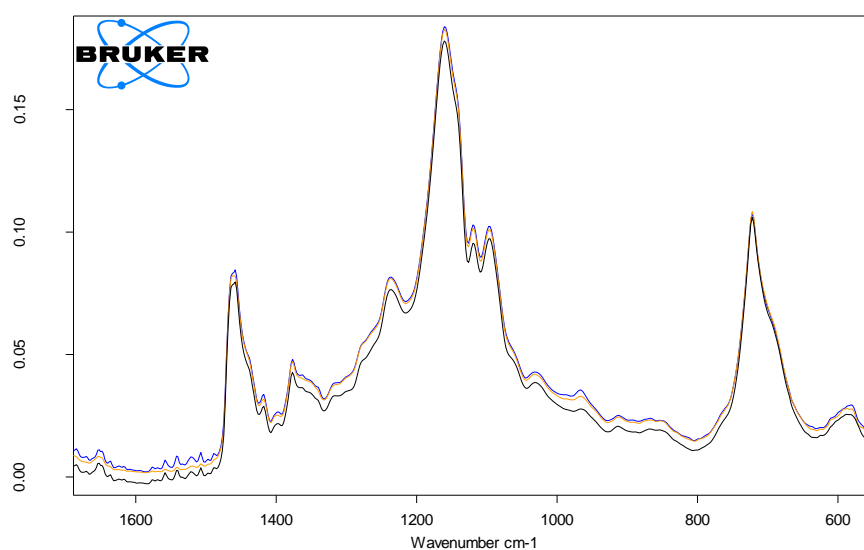
Figura 6.10 prezintă spectru pentru uleiul cules din tavă, după testarea uleiului pe suprafață caldă, la 510 C : a) uleiul a ars pe tub, b) uleiul nu a ars.

Peak-rile identificate în Fig. 6.9 sunt corelate cu constituenții uleiului de rapiță. Benzile majore asociate grupărilor funcționale ale trigliceridelor includ peak-urile din coloana 2 din Tabelul 6.1.

Pentru diferențierea spectrelor lubrifianților analizați, s-au reprezentat acestea unele sub altele (Fig. 6.15) și suprapuse (Fig. 6.9b). Nici prin aceste reprezentări, diferențele nu au fost vizibile.



a) Spectrele IR



b) Detaliu al spectrelor din a):

Fig. 6.9. Uleiul de rapiță netestat (negru), testat, cu aprindere pe tub (galben) și testat fără aprindere pe tub (albastru), la 510°C

Detalierea intervalului de numere de undă 1650...550 cm⁻¹ a evidențiat modificările. Pentru uleiul care a ars pe tub nu există peak-rile (nu foarte înalte) între 1600...1475 cm⁻¹, ceea ce înseamnă că nu mai există compușii aceia după ardere, în uleiul colectat în tavă. Forma similară a spectrelor indică faptul că uleiul rămas după ardere nu diferă de uleiul netestat decât prin modificări nesemnificative. Rezultă că arderea uleiului de rapiță a dus la formarea de compuși volatili sau de compuși cărbunoși care au rămas pe tub sau s-au evaporat, ce a rămas în tavă nears, neavând

modificări vizibile pe spectroame FTIR. Figura 6.11 evidențiază modificări în jurul valorii de 1500 cm^{-1} , deci existența unor legături -C=O (ester) care nu existau în uleiul netestat.

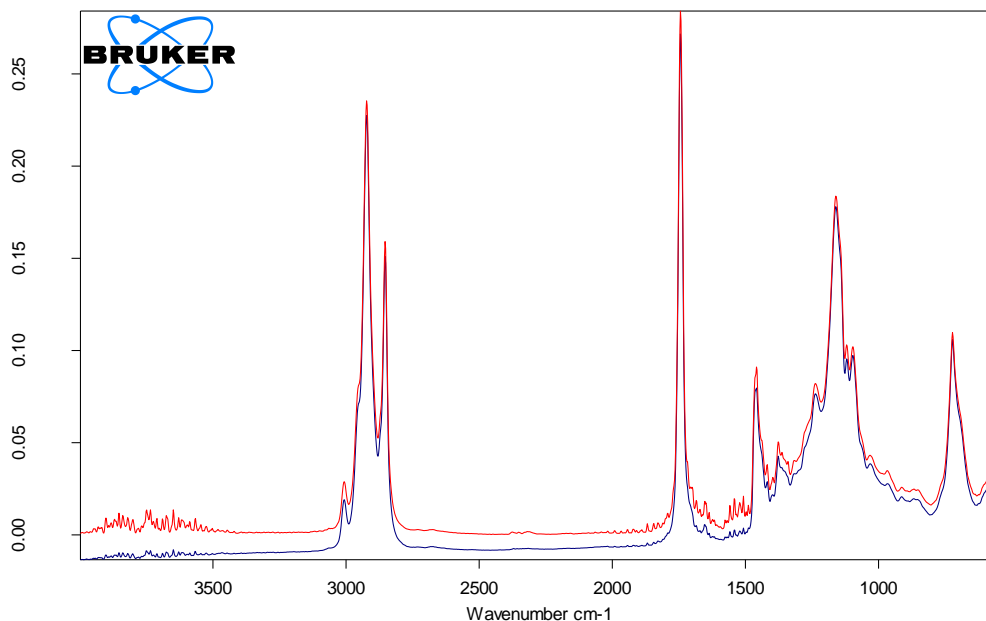


Fig. 6.10. Comparație între spectrele de absorbantă pentru uleiul de rapiță (albastru) și uleiul de rapiță, testat la 520 °C (uleiul a ars pe tub) (roșu)

Pe spectrul de absorbantă a lubrifianțului pe bază de ulei de rapiță, aditivat cu 1% h-BN se observă, în plus față de spectru caracteristic uleiului de rapiță, peak-uri caracteristice h-BN (Fig. 1.12). O comparație între uleiul de rapiță și lubrifianțul aditivat este dată în Fig. 6.13.

Sudeep et al. [143] au identificat peak-urile semnificative pentru h-BN, supranumită și grafen alb, în domeniul 1500...700 cm^{-1} . În spectrul FTIR al h-BN, este dificil de găsit peak-uri funcționale din cauză că peak-urile intense ale B-N de la 817 cm^{-1} and 1370 cm^{-1} ecranează alte componente și, în plus, h-BN are foarte puține impurități și este o substanță cu reactivitate scăzută în aer.

Kostoglou [79] a raportat o analiză FTIR (cu sistemul Thermo Scientific Nicolet 6700) pentru h-BN pentru domeniul IR 4000 cm^{-1} ...400 cm^{-1} , identificând peak-uri (Fig. 6.11) la 764 cm^{-1} și 1329 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor legăturii B-N, cu rezultate asemănătoare cu cele din [22].

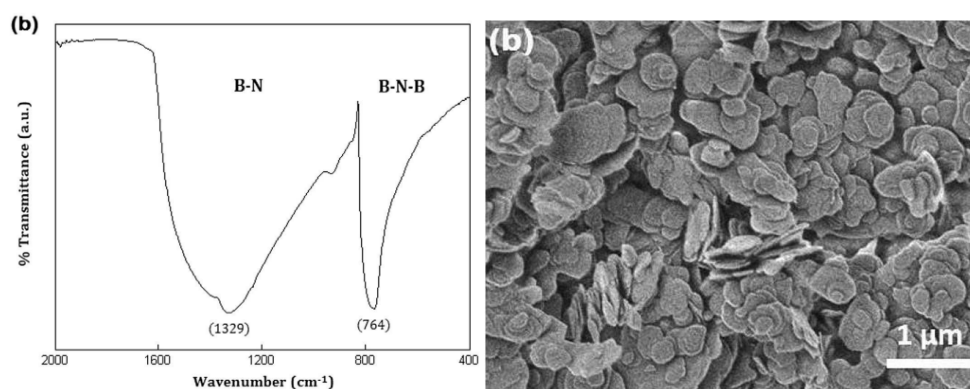
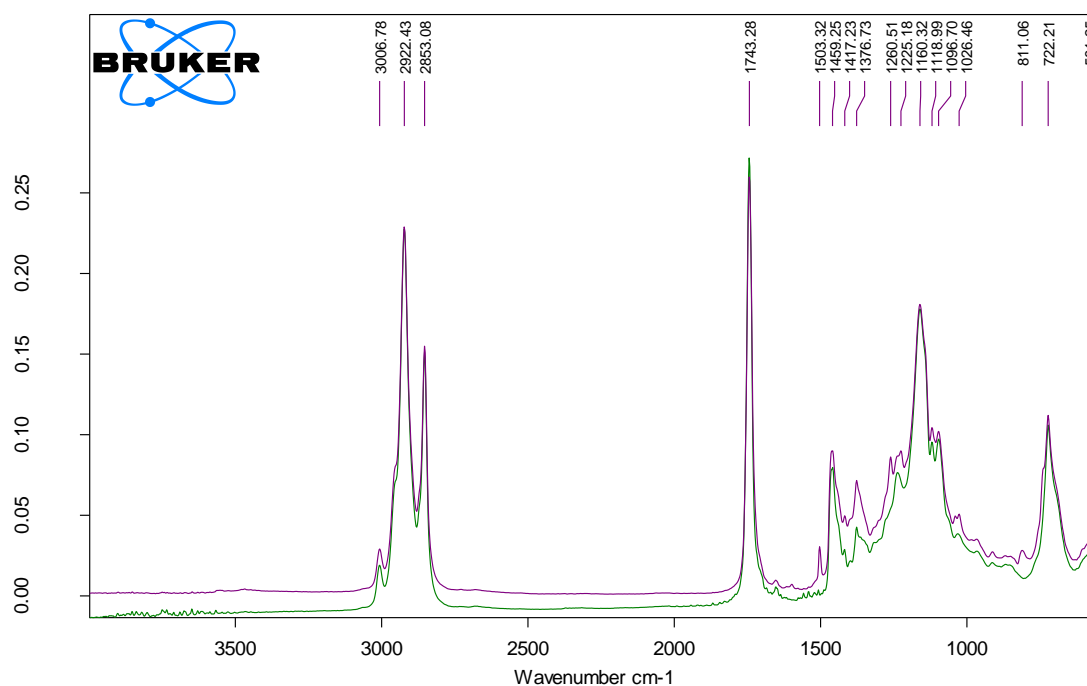
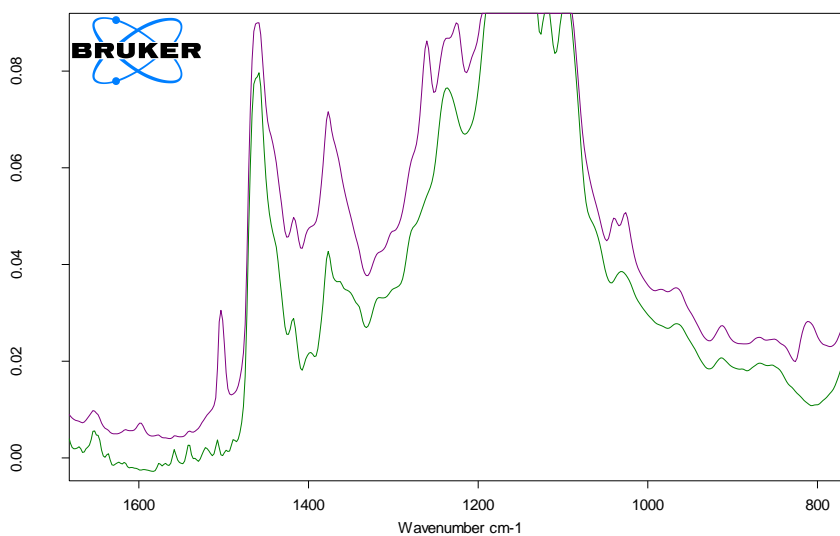


Fig. 6.11. Spectru IR pentru h-BN și imagine SEM a particulelor de h-BN [79]

Pe graficele spectrelor de absorbantă, caracteristice uleiului de rapiță cu 1% h-BN (Fig. 6.12) se observă peak-uri suplimentare la 1503,32 cm^{-1} , 1376,73 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} față de uleiul de rapiță.



a) Spectre de absorbantă pentru uleiul de rapiță (verde) și uleiul de rapiță aditivat cu 1% h-BN (magenta)



b) Detaliu în domeniul numărului de undă 1700...750 cm^{-1}

Fig. 6.12. Spectre de absorbantă pentru uleiul de rapiță (verde) și uleiul de rapiță +1% h-BN (magenta) (uleiuri netestate)

Din Fig. 6.13, se observă că spectrele uleiurilor testate (uleiul colectat în tavă), fie că ard, fie că nu ard, la aceeași temperatură, nu au modificări, ceea ce implică păstrarea compoziției uleiului rămas nears în tavă, inclusiv prezența aditivului. Bineînțeles, nu se poate spune care este concentrația de h-BN rămasă în uleiul scurs în tavă.

S-au analizat spectrele FTIR pentru probe de ulei din tavă (scurs de pe tubul cald) la 490°C (uleiul arde în două teste și nu arde în alt test) și la 475 °C (în niciun test din trei, uleiul aditivat nu s-a aprins), iar spectrele au evidențiat aceleași peak-uri, ceea ce presupune că produsele de ardere au fost și produse volatile și produse carbunoase care s-au depus pe tub (vezi Fig. 6.4), uleiul scurs de pe tub neavând modificări semnificative din punct de vedere al prezenței grupărilor funcționale. Din Fig. 6.14 se observă doar anularea peak-ului 1459,68 cm^{-1} , ceea ce ar corespunde eliminării grupărilor de $\text{C}=\text{C}$ -. În rest, spectrogramele sunt foarte asemănătoare.

Uleiul de rapiță are un spectru particular prin peak-urile evidențiate și această informație poate fi utilă pentru evidențierea impurităților și a aditivilor. Uleiurile colectate din tavă după testare au avut spectre foarte puțin modificate ceea ce implică că uleiul scurs în tavă nu a suferit modificări substanțiale, dar cantitatea colectată este foarte mică și deci o parte din ulei a fost supus unor reacții chimice din cauza temperaturii tubului, rezultând produși de oxidare volatili sau produse carbunoase care au rămas pe tub.

Aceste rezultate pentru un test important în utilizarea uleiurilor vegetale au arătat că analiza FTIR este utilizabilă în identificarea diferențelor de compoziție dintre uleiul neuzat și cel supus unor teste de foc.

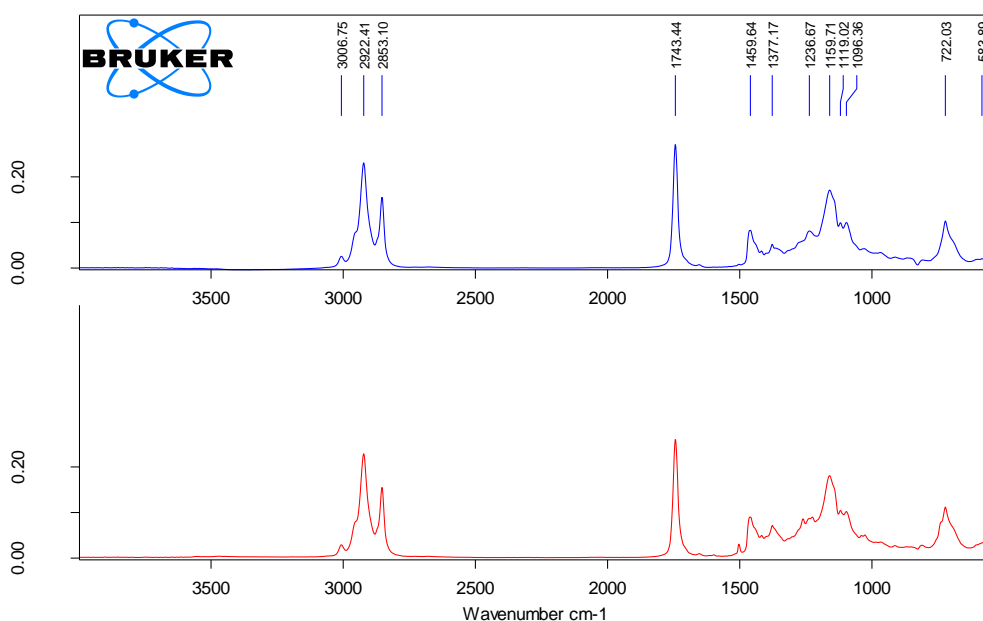


Fig. 6.13. Spectre de absorbantă pentru uleiul de rapiță +1% h-BN: albastru – lubrifianțul neuzat (netestat), roșu – lubrifianțul testat la 475 ° (nu arde)

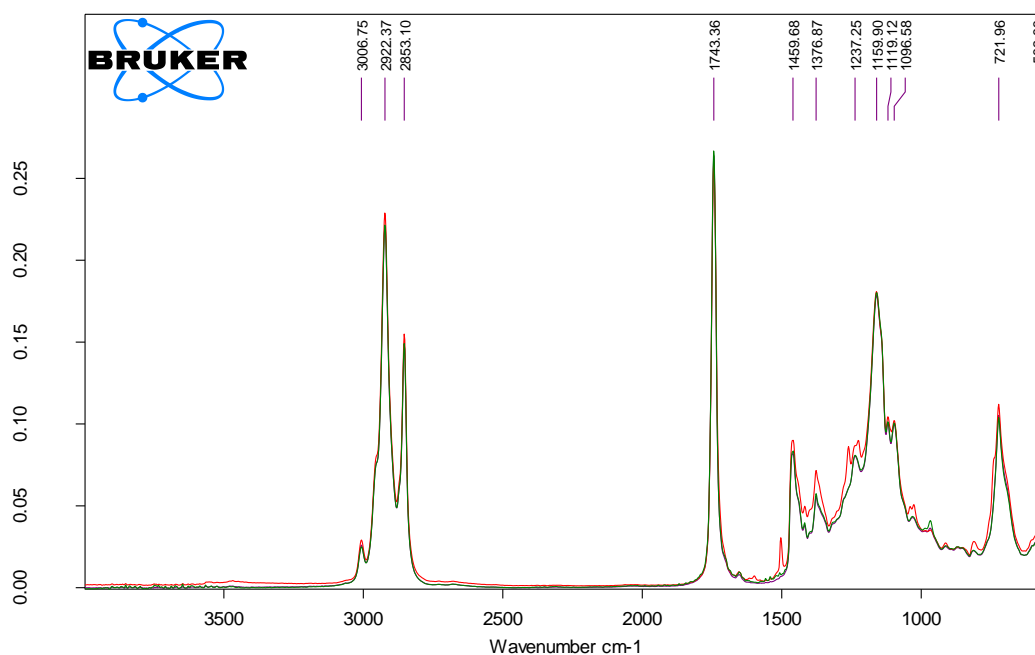


Fig. 6.14. Spectre de absorbantă pentru uleiul de rapiță aditivat cu nano h-BN: ulei netestat (roșu), ulei colectat în tava incintei, sub tub, testat la 490 °C (uleiul a ars pe tubul încălzit) (verde), ulei colectat în tava incintei, sub tub, testat la 490 °C (uleiul nu a ars pe tubul încălzit) (magenta)

6.5. Concluzii privind inflamabilitatea uleiului de rapiță și a lubrifiantului cu ulei de rapiță și 1% h-BN, pe suprafață caldă

Concluzia acestui studiu de doi lubrifianți, uleiul de rapiță și uleiul de rapiță aditivat cu 1% wt nano h-BN, este că uleiurile vegetale au o rezistență bună la aprindere pe suprafețe calde, deoarece temperatura minimă la care nu se aprind pe o suprafață caldă este mai mare decât a uleiurilor minerale (Tabelul 6.2).

Tabelul 6.2. Rezultatele testelor de determinare a temperaturii de inflamabilitate pe suprafețe calde

Tipul uleiului	Ulei de rapiță		Ulei de rapiță +1% h-BN		Ulei de măsline		Ulei de porumb		Ulei de soia		Ulei mineral hidraulic		Ulei de cânepă		Ulei de ricin	
	495	500	475	480	485	490	510	515	500	510	420	425	500	505	490	495
	Guglea, 2022				[139]								[138]		[137]	
Temperatura, [°C] ($\pm 5^\circ\text{C}$)	495	500	475	480	485	490	510	515	500	510	420	425	500	505	490	495
Catlificativul	N	I(T)	N	I(T)	N	I(T)	N	I(T)	N	I(D)	N	I(D)	N	I(T)	N	I(D)
Timp de întârziere a aprinderii [s]	3		9		2		5		3		2					

Se observă că, aditivate sau nu, uleiurile vegetale au temperatura minimă de aprindere pe suprafață caldă între 480 °C și 515 °C, ceea ce ar rezulta că nu contează concentrațiile constituenților, ci prezența lor în uleiul respectiv, chiar în concentrații mici, concluzie subliniată și în [41]. Componentii cu lanțuri scurte se vor aprinde primii, dar vor genera suficientă energie ca să aprindă în continuare componentii cu masă moleculară mai mare.

Condițiile pentru utilizarea eficace a rezultatelor testelor de rezistență la foc a fluidelor sunt cunoașterea posibilelor teste care pot fi făcute, selectarea celor adecvate pentru îmbunătățirea siguranței de operare. Astfel, lista fluidelor posibil de a fi selectate și lista testelor pe care acestea să le “treacă”, trebuie să fie cunoscute și stabilite chiar în stadiul de proiectare al echipamentului pentru a obține soluția care reduce riscul de foc. Este important să se analizeze accidentele similare, legate de aplicații reale din același domeniu de activitate (și nu numai) pentru a obține posibile îmbunătățiri ale echipamentului, procesului tehnologic, protejării mediului și pentru perfecționarea operatorilor.

Uleiul de rapiță nu arde în condițiile încercării din SR EN ISO 20823: 2004 [186] la 495 °C iar lubrifiantul pe bază de ulei de rapiță și 1% BN-h nu arde la 475 °C. Comparând aceste valori cu cele obținute pentru alte fluide încercate pe aceeași instalație și în aceleași condiții, aceste valori sunt mai mari față de uleiul de măsline și uleiul hidraulic testat în [137].

Aceste rezultate argumentează încă o dată că rezultate experimentale sunt necesare în evaluarea riscului la foc la utilizarea fluidelor tehnice iar aditivarea unui ulei de bază nu garantează a-priori caracteristici de inflamabilitate mai bune, chiar dacă aditivul ar sugera o îmbunătățire.

Intervalul mic de temperatură în care evoluează temperatura minimă de aprindere pe suprafețe calde pentru uleiuri vegetale presupune că nu cantitatea constituenților, ci prezența acestora, provoacă aprinderea.

O altă observație pertinentă este că intervalul de temperatură între teste nu trebuie să fie mai mic decât toleranța pentru temperaturile măsurate, pentru această instalație și intervalul 20-700 °C, s-a determinat ca fiind $\pm 2,5^\circ\text{C}$, deci diferența între temperaturile determinate ca temperatura maximă la care fluidul nu arde pe suprafața caldă și temperatura minimă la care fluidul se aprinde pe suprafața caldă nu poate fi mai mică de 5 °C, pentru instalația de testare folosită.

Capitolul 7 CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

7.1. Concluzii finale

Cercetările din această lucrare de doctorat s-au orientat spre studiul tribologic al uleiului de rapiță neaditiat și nano aditivat cu nitrură de bor hexagonală și grafen. Studiul a evidențiat că evaluarea tribologică a unui lubrifiant, mai ales aditivat, trebuie făcută după mai multe variabile, incluzând tipul de regim (normal, particularizat pentru o anumită aplicație, sau sever), domeniile parametrilor de încercare (sarcină, viteză, durata testului sau alte condiții specifice, cum ar fi blocuri de solicitări), lubrifiantul (concentrații de aditivi, natura lor și a uleiului de bază, temperatura lubrifiantului) și mediul (compoziție, temperatură) S-au făcut comparații între rezultate obținute pe mașina cu patru bile la durată constantă, $t=ct$ (1 h), și distanță de alunecare constantă, $L=ct$ (1933 m), concluzia fiind că $L=ct$ reflectă mai bine comportarea tribologică pentru că se pot face comparații directe între parametri măsurabili, cum este diametrul urmei de uzură (WSD) și nu între parametri calculabili, cum este rata de uzură a WSD.

Comportarea tribologică a uleiului de rapiță și a lubrifiantilor formulați de autor pe bază de ulei de rapiță și aditivi modificatori ai frecării și uzurii (nitrura de bor hexagonală și grafen, de dimensiuni nano) s-a analizat pe mașina cu patru bile, determinându-se caracteristicile tribologice:

- coeficient de frecare (ca evoluție pe durata testului dar și prin valoarea medie pe test),
- uzură (prin diametrul mediu al urmei de uzură),
- rată de uzură a diametrului urmei de uzură $w(WSD)$ și
- temperatura în cupa bilelor pe durata testului și la sfârșitul acestuia.

Pentru lubrifiantii testați, aceste caracteristici evoluează în intervale înguste pentru regim normal, dar pentru regim sever, lubrifiantul aditivat cu nano nitrură de bor hexagonală se comportă mai bine. Acesta a avut urma de uzură este mai mică spre sarcini mai mari, comparativ cu uleiul de rapiță și parametrul OFS – parametrul rezistenței peliculei de lubrifiant, introdus de Paleu [107], [109] este mai favorabil comparativ cu cel al uleiului de rapiță. Modificarea comportării tribologice cu acest tip de aditiv nu este semnificativă, cel puțin pe intervalul de parametri studiați pentru viteză, sarcină, concentrație a aditivului, dar, din hărțile 3D a parametrilor tribologici în domeniul regimului de testat (sarcină, viteză de alunecare), se observă tendința celor doi lubrifianți nano aditivați (ulei de rapiță +1% h-BN și ulei de rapiță + 1% h-BN + 1% grafen) de a se comporta mai bine la regimuri cu valori mai mari ale perechii de variabile (sarcină, viteză) în sensul diminuării influenței lor asupra parametrilor de uzură.

S-a calculat grosimea minimă teoretică a peliculei de ulei de rapiță pentru parametrii regimului de lucru, similar celui de la testele reale ($F=100...300$ N, $v=0,23...0,84$ m/s și temperatura uleiului de rapiță în cupa bilelor $38,9$ °C și 60 °C) și s-a identificat regimul de lubrifiere. Prin introducerea vâscozității dinamice a uleiului de rapiță, la temperaturile obținute la sfârșitul testelor pe patru bile, și utilizarea coeficientului de piezo-vâscozitate, așa cum a fost raportat în literatura de specialitate, pentru presiuni hertziane particularizate pentru testele efectuate, s-a calculat grosimea minimă teoretică a filmului. Pe baza calculelor efectuate pentru grosimea minimă teoretică a peliculei de ulei de rapiță, reprezentate sugestiv în Fig. 7.1 doar pentru temperatura uleiului de $37,8$ °C, se trasează următoarele concluzii:

- pentru uleiul de rapiță, h_{min} scade cu creșterea temperaturii, dar crește cu creșterea vitezei și a forței în contact,

- la același regim de lucru, creșterea temperaturii determină reducerea h_{min} .

Următoarele valori ale h_{min} sunt codificate astfel în paranteză: (viteza de alunecare, în m/s; forță pe tribotester, în N; temperatura uleiului de rapiță la sfârșitul testului, în °C). În continuare sunt date rapoartele între valorile h_{min} la aceeași temperatură, pentru cel mai lejer regim de lucru ($v=0,23$ m/s și $F=100$ N) și cel mai solicitant ($v=0,84$ m/s și $F=300$ N), regimuri care au fost aplicate testelor pe mașina cu patru bile, pentru trei temperaturi ale uleiului:

$$\frac{h_{min(0,84;300;37,8)}}{h_{min(0,23;100;37,8)}} = \frac{3,28 \times 10^{-8}}{1,54 \times 10^{-8}} = 2,12$$
$$\frac{h_{min(0,84;300;48,9)}}{h_{min(0,23;100;48,9)}} = \frac{2,43 \times 10^{-8}}{1,14 \times 10^{-8}} = 2,13$$

$$\frac{h_{\min(0,84;300;60)}}{h_{\min(0,23;100;60)}} = \frac{1,86 \times 10^{-8}}{0,876 \times 10^{-8}} = 2,12$$

Se observă că, indiferent de temperatură, acest raport este 2,12...2,13 în favoarea regimului cu sarcină și viteză mai mare. Deci, un regim cu viteză și sarcină mai mare este favorabil formării unei pelicule cu ulei de rapiță, cel puțin pentru domeniul studiat de viteze și forțe.

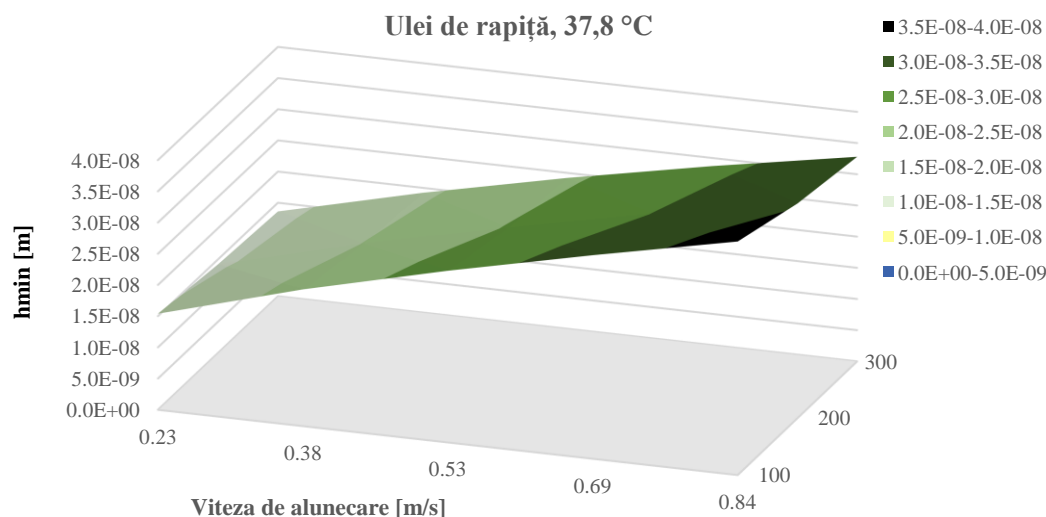


Fig. 7.1. Hartă a grosimii minime calculate a peliculei de ulei de rapiță, în funcție de regimul de lucru al contactului (forță, viteză)

Dacă se calculează același raport, pentru același regim de lucru, dar la temperaturi diferite, se observă că temperaturile mai scăzute favorizează generarea unei pelicule de ulei de rapiță.

$$\frac{h_{\min(0,84;300;37,8)}}{h_{\min(0,84;300;60)}} = \frac{3,28 \times 10^{-8}}{1,86 \times 10^{-8}} = 1,76$$

$$\frac{h_{\min(0,23;100;37,8)}}{h_{\min(0,23;100;60)}} = \frac{1,54 \times 10^{-8}}{0,876 \times 10^{-8}} = 1,75$$

Din rularea modelului teoretic pentru intervalele de forță, viteză de alunecare și temperatură, considerate, se constată următoarele.

Uleiul de rapiță poate forma peliculă în anumite condiții de regim de lucru; se recomandă ca suprafețele metalice în contact să fie cât mai fin prelucrate, pentru a nu avea asperități care să întrerupă pelicula de lubrifianț; s-a calculat o valoare teoretică a parametrului λ ca raport între h_{\min} și un parametru de rugozitate echivalent pentru suprafețele în contact și a rezultat că regimul de lucru al tribosistemului ar fi cel puțin mixt sau limită, dar, din valorile coeficientului de frecare, obținute experimental, pentru unele seturi (v , F) de teste, acest parametru coboară la 0,05...0,08, valori specifice regimului cu peliculă de fluid (EHD). Acest fapt se argumentează prin faptul că deformațiile elastice și uzura modifică configurația contactului (în special raza echivalentă de curbură crește), ceea ce favorizează generarea peliculei. Influența temperaturii lubrifianțului este considerabilă. Creșterea temperaturii lubrifianțului în contact determină micșorarea vâscozității fluidului, acest proces de reducere a vâscozității uleiului participând la micșorarea grosimii minime teoretice a peliculei de fluid. La creșterea forței în contact, pentru aceeași temperatură și aceeași viteză, grosimea minimă scade, dar influența sarcinii este mai mică decât influența vitezei de alunecare.

Capitolul 4 prezintă tehnologia la scară de laborator pentru obținerea lubrifianților aditivați, echipamentul de testare (mașina cu patru bile și sistemul de monitorizare a momentului rezistent), planul de teste pentru a evidenția influența concentrației și naturii lubrifianțului, vitezei de alunecare și forței aplicate, cu teste de durată constantă ($t=ct$) și cu teste cu distanța de alunecare constantă ($L=ct$), pentru trei lubrifianți (ulei de rapiță, ulei de rapiță +1% h-Bn și ulei de rapiță +1% h-Bn +1% grafen). Operațiile incluse în tehnologia de obținere (amestecare mecanică a aditivului cu un dispersant

(guaiacol), amestecarea mecanică a acestui amestec inițial de aditivare cu uleiul de rapiță și etape de sonicare și pauze de răcire) au permis obținerea unei dispersii bune a aditivilor, dar în cantități mici, de 200 ml.

În urma testelor efectuate cu durată de 1 h, pentru ulei de rapiță și ulei de rapiță aditivat cu h-BN (în concentrații de 0,25%, 0,5% și 1%), s-a constatat că lubrifianțul cu 1% h-BN are comportarea tribologică cea mai bună, analizându-se în primul rând parametrii de uzură, autorul considerând că aceștia reflectă durabilitatea și fiabilitatea contactului. În următorul set de teste, s-a adoptat $L=ct$ deoarece se pot compara parametrii tribologici la orice forță și viteză, ceea ce pentru $t=ct$ nu era posibil. Aceste teste cu $L=ct$ s-au realizat pentru trei lubrifianți (ulei de rapiță, pentru comparație și ulei de rapiță +1% h-BN și ulei de rapiță +1% h-BN +1% grafen). Deși testele s-au efectuat pentru trei forțe aplicate pe axul mașinii cu patru bile, din motive de spațiu, aici sunt discutate doar două valori, rezultatele pentru tot intervalul de testare fiind prezentat în lucrarea în extenso. Figura 7.2 arată dependența COF de sarcină, viteză și natura lubrifianțului. Lubrifianții aditivați au valorile mai împrăștiate în jurul unei tendințe, sugerate de rezultate, având în vedere că distribuția acestora în contact poate să nu aibă un grad mare de uniformitate. Se observă însă că la forțe mai mari (aici $F=300$ N), COF a lubrifianțului cu ulei de rapiță + 1% h-BN + 1% grafen are valorile mai mici și variația cu viteza este într-un interval mai mic, ceea ce îl recomandă pentru aplicații cu viteze variabile.

În privința uzurii (prin diametrul urmei de uzură, WSD), se observă că uleiul de rapiță +1% h-BN + 1% grafen are acest parametru aproape insensibil cu viteza, dar crește cu aproape 40...50% dacă forța crește de la $F=100$ N la $F=300$ N (Fig. 7.3).

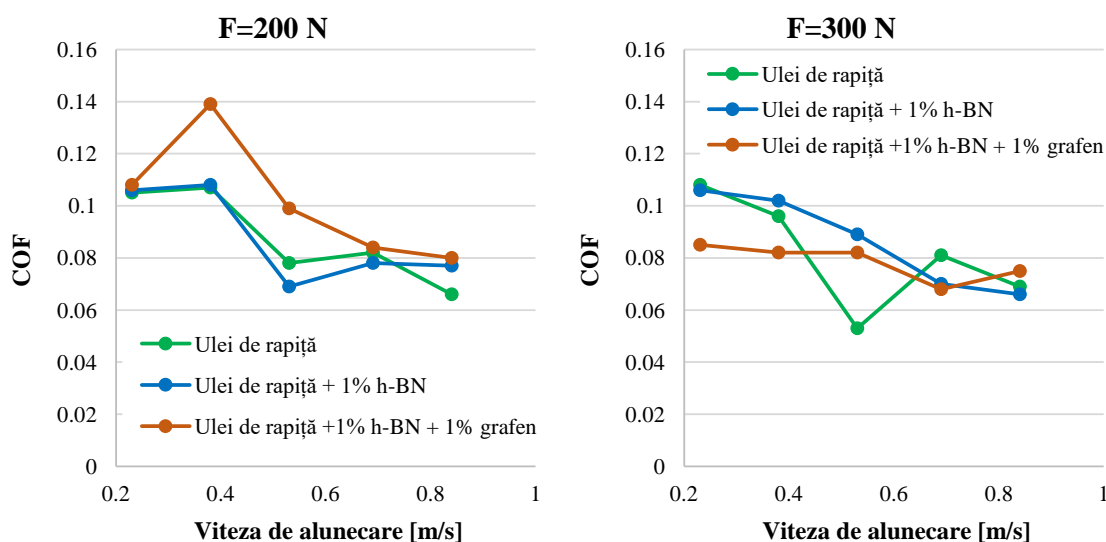


Fig. 7.2. Valori și tendințe ale valorilor medii ale coeficientului de frecare (COF), pentru trei lubrifianți studiați (teste efectuate cu $L=ct$)

Rata de uzură a WSD (Fig. 7.4) indică faptul că

- la viteze și sarcini mici, rata de uzură a lubrifianților nano aditivați este mai mare decât cea a uleiului de rapiță neaditivat, dar pentru primii nu depinde atât de mult de creșterea vitezei,
- la sarcini mari (aici este dat graficul $w(WSD)$ doar pentru $F=300$ N), $w(WSD)$ variază în jurul valorii de $1,2 \times 10^{-6}$ mm/(N·m), valorile cele mai mici fiind obținute pentru lubrifianțul aditivat cu pachetul 1% h-BN +1% grafen. Pe domeniul regimului de lucru testat cu $L=ct$ ($v=0,23 \dots 0,84$ m/s, $F=100 \dots 300$ N), tendințele de evoluție a parametrilor studiați nu se schimbă,
- WSD și $w(WSD)$ cresc ușor cu sarcina și viteza pentru uleiul de rapiță, dar pentru lubrifianții aditivați, WSD crește vizibil doar la trecerea de la regimul (0,23 m/s, 100 N) la (0,38 m/s, 100 N); asemănarea graficelor pentru cei doi parametri de uzură se datorează faptului că testele s-au făcut pentru $L=ct$,

Pentru $F=100$ N, curba de temperatură la sfârșitul testului în funcție de viteză (Fig. 7.5) este mai joasă pentru rapiță, cea mai ridicată fiind cea a lubrifianțului cu 1% h-BN, dar la $F=300$ N uleiul de rapiță se situează între cei doi lubrifianți nano aditivați, valorile mai mici fiind obținute cu lubrifianțul

aditivat cu pachetul (1% h-BN +1% grafen) datorită proprietăților de conductivitate termică mai bune ale grafenului.

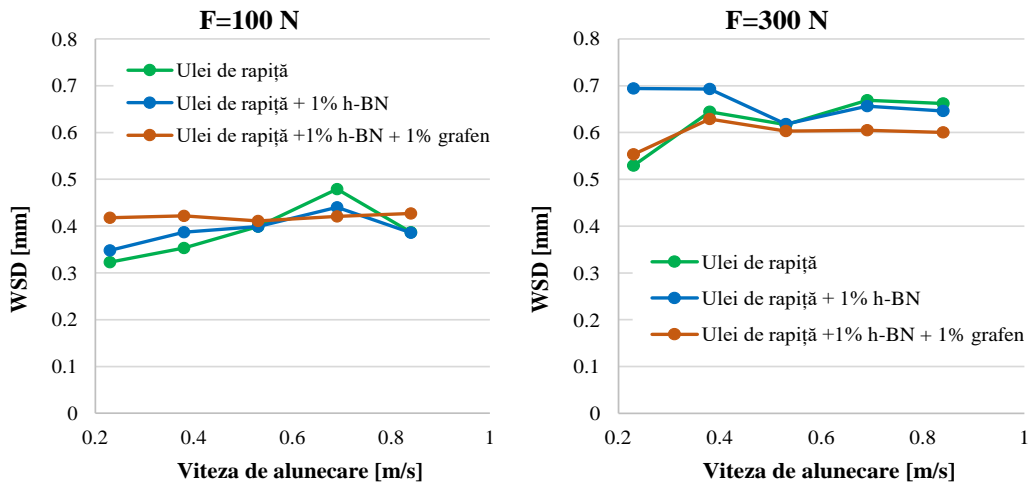


Fig. 7.3. Valori și tendințe ale diametrului mediu al urmei de uzură (WSD), pentru trei lubrifiianți studiați (teste efectuate cu L=ct)

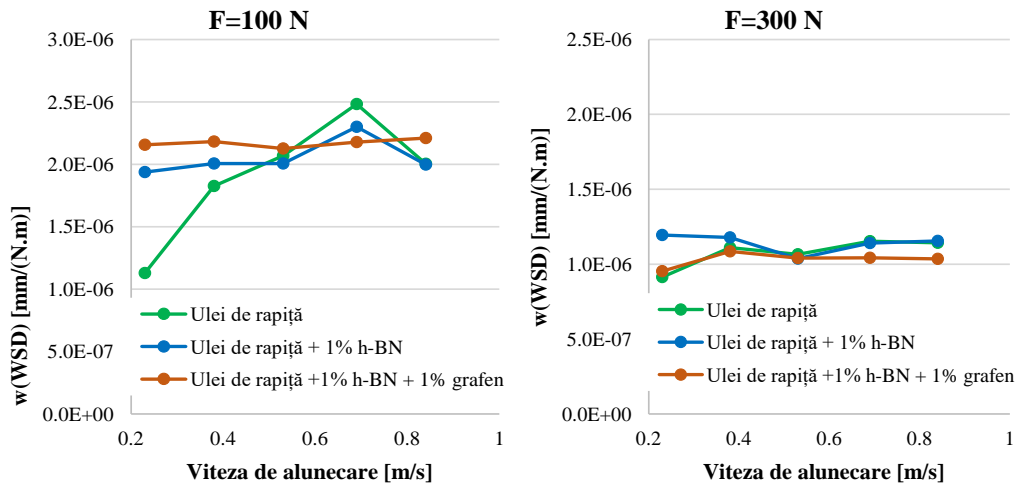


Fig. 7.4. Valori ale ratei de uzură a diametrului mediu al urmei de uzură, w(WSD), pentru trei lubrifiianți studiați (teste efectuate cu L=ct)

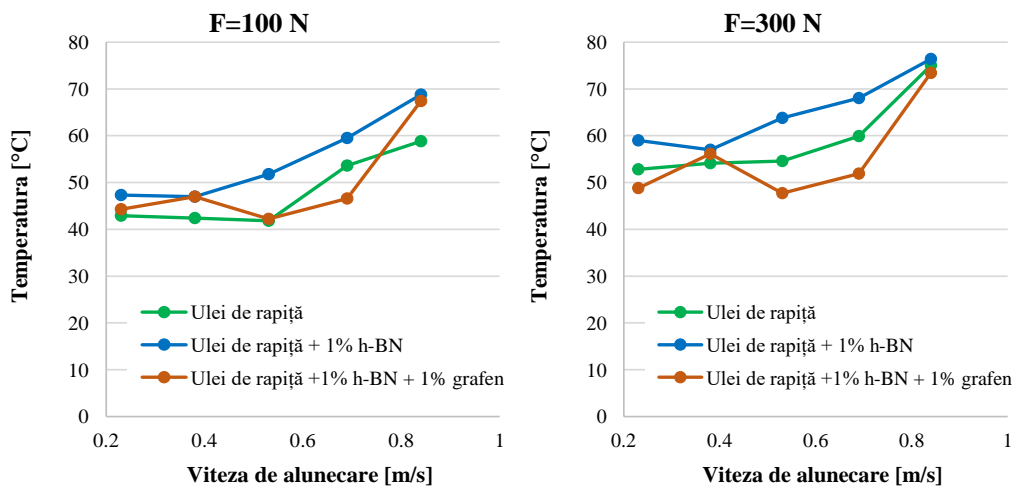


Fig. 7.5. Valori și tendințe ale temperaturii înregistrate la sfârșitul testului, pentru trei lubrifiianți studiați (teste efectuate cu L=ct)

Capitolul 6 tratează un aspect foarte puțin analizat, inflamabilitatea lubrifianților pe suprafețe calde, deși evaluarea riscului de aprindere a fluidelor tehnice este din ce în ce mai cerută în managementul calității, inclus în ultima varianta a standardului SR EN ISO 9001:2015 Sisteme de management al calității. Cerințe. Autorul a testat doi lubrifianți, uleiul de rapiță și uleiul de rapiță + 1% h-BN, raportând rezultate privind temperatura minimă la care se aprinde lichidul și temperatura maximă pentru care fluidul nu se aprinde.

Tabelul 7.1. Rezultatele testelor de inflamabilitate pe suprafețe calde

Tipul uleiului	Ulei de rapiță		Ulei de rapiță + 1% BN-h	
Temperatura, [°C] ($\pm 5^\circ\text{C}$)	495	500	475	480
Catificativul	N	I(T)	N	I(T)
Timp de întârziere a aprinderii [s]	3		9	

N – nu arde (culoare albastră), I(T) – fluidul se aprinde sau arde pe tub, dar nu continuă să ardă când este colectat în tava de dedesubt (culoare roșie)

Concluzia este că uleiurile vegetale au o rezistență bună la aprindere pe suprafețe calde, deoarece temperatura minimă la care nu se aprind pe o suprafață caldă este mai mare decât a uleiurilor minerale. Aditivitate sau nu, uleiurile vegetale au temperatura minimă de aprindere pe suprafață caldă între 480 °C și 515 °C, ceea ce ar rezulta că nu contează concentrațiile constituenților, ci prezența lor în uleiul respectiv. Componentii cu lanțuri moleculare scurte se vor aprinde primii, dar vor genera suficientă energie ca să aprindă în continuare componentii cu masă moleculară mai mare.

Pe baza rezultatelor acestor teste la aprindere (dar la care se pot adauga și alte teste) se pot selecta lubrifianți adecvați reducerii riscului de aprindere pentru îmbunătățirea siguranței de operare.

Uleiul de rapiță nu arde în condițiile încercării din SR EN ISO 20823:2004, la 495 °C iar lubrifianțul pe bază de ulei de rapiță și 1% BN-h nu arde la 475 °C. Comparând aceste valori cu cele obținute pentru alte fluide încercate pe aceeași instalație și în aceleași condiții, aceste valori sunt mai mari față de uleiul de măsline și un ulei hidraulic (care arde la 425°C, tipic pentru acest ulei minerale).

Autorul a analizat spectograme FTIR pentru probe de lubrifianț scurs în tavă (de pe tubul cald, la finalul testului), atât pentru temperaturi la care fluidele au ars, cât și pentru temperaturi la care nu s-a declanșat aprinderea. Lubrifianții colectați din tavă, după testare, au avut spectre foarte puțin modificate, ceea ce implică că uleiul scurs în tavă nu a suferit modificări substanțiale, dar cantitatea colectată este foarte mică și, deci, o parte din ulei a fost supus unor reacții chimice din cauza temperaturii tubului, rezultând produși de oxidare volatili sau produse cărbunoase și/sau precipitate, care au rămas pe tub. Aceste rezultate au arătat că analiza FTIR este utilizabilă în identificarea diferențelor de compoziție dintre uleiul neuzat și cel supus unor teste de foc.

7.2. Contribuții personale

Autorul a realizat următoarele:

- studierea analitică a unei documentații recente privind uleiurile vegetale, neaditivate și aditivate, pentru aplicații de lubrifiere, în special a uleiului de rapiță,
- identificarea regimurilor de lubrifiere și determinarea din calcul teoretic a grosimii minime a peliculei de lubrifianț pentru uleiul de rapiță, pentru a stabili posibile regimuri de încercare,
- elaborarea la scară de laborator a lubrifianților, pentru asigurarea dispersiei nano aditivilor, prin mixare mecanică și sonicare; tehnologia propusă este deocamdată aplicabilă unor cantități mici de lubrifianț formulat (200 ml...1 l), pentru că regimul de sonicare aplicat încălzește uleiul și trebuie menținut sub temperatura de degradare. Dispersantul utilizat a fost eficient în sensul obținerii unei dispersii uniforme până la realizarea testului, dar nu se cunoaște calitatea dispersii după stocare un timp îndelungat, caracteristic aplicațiilor la scară industrială,
- formularea a două rețete noi de lubrifianți, (ulei de rapiță + 1% h-BN) și (ulei de rapiță + 1% grafen) și (ulei de rapiță + 1% h-BN + 1% grafen). Prima variantă a rezultat în urma testelor efectuate pe un interval de concentrație a nitrurii de bor hexagonale, utilizându-se pentru testare o durată constantă ($t=ct$), și concentrațiile de h-BN de 0,25%, 5% și 1%. Comportarea lubrifianțului cu 1% h-BN fiind mai bună (prin parametri tribologici analizați, dar cu precădere punându-se accent pe parametri de uzură), s-a continuat studiul doar pentru această concentrație. Având în vedere

rezultatele obținute de colectivul Centrului de Cercetare „Mecanica și Tribologia Stratului Superficial”, prin aditivarea uleiului de soia cu grafen, autorul a elaborat încă doi lubrifianți, ulei de rapiță +1% grafen și un lubrifiant cu un pachet de aditivi antiuzură (1% h-BN +1% grafen) și a comparat comportările tribologice ale acestora pentru teste cu aceeași distanță de alunecare ($L=1933$ m=ct).

- realizarea unei metodologii de evaluare a comportării tribologice a lubrifianților printr-un set de încercări pe mașina cu patru bile; de menționat abordarea parametrilor tribologici: teste cu durată constantă și teste cu distanță de alunecare constantă; în literatura de specialitate, majoritatea studiilor pe mașina cu patru bile se realizează la viteza de $v=0,53$ m/s, corespunzătoare unei turații a mașinii la arborele principal de 1400...1450 rpm, recomandată în standardul 20623:2018 și ASTM D2783-21; autorul a efectuat testele cu $L=ct$ pentru un interval mai larg de viteze de alunecare (0,23...0,84 m/s), și 3 forțe, ceea ce i-a permis să evalueze comportarea tribologică pentru parametri de exploatare mai des întâlniți în practică. Cercetări chiar recente, aleg o singură viteză și câteva forțe, ceea ce nu reflectă regimul real de lucru al unui sistem lubrifiat. Testele au fost efectuate pentru durată constantă de 1 h (în literatură, regimul normal a fost raportat cu durate de 10 minute, jumătate de oră, o oră și chiar câteva ore) și un alt set de teste a fost efectuat pentru distanță de alunecare constantă, $L=1933$ m, distanță corespunzătoare testului de 1 h la viteza de 0,53 m/s, valoare des întâlnită în alte studii,
- un studiu tribologic complex asupra lubrifianților formulați prin
 - o campania de încercări (cu patru variabile: natura aditivului, concentrația lui pentru nano nitrura de bor hexagonală, viteza și sarcina), asigurând prin realizarea testelor de două ori la aceiași parametri o repetabilitate bună,
 - o determinarea parametrilor tribologici (coeficient de frecare ca valoare medie pe durata unui test, diametrul mediu al urmei de uzură (WSD) și rata de uzură a diametrului urmei de uzură $w(WSD)$),
 - o realizarea hărților parametrilor tribologici și utilizarea lor pentru evaluarea comportării tribologice, stabilind tendințe de evoluție a unui parametru tribologic în funcție de un set de doi parametri, viteza și sarcina,
 - o interpretarea și diseminarea rezultatelor prin articole științifice publicate și susținute la conferințe internaționale; cu rezultate preliminare, autorul a publicat trei lucrări indexate WOS și lucrări indexate BDI, la unele dintre acestea fiind prim autor,
 - o calibrarea dispozitivului de măsurare și monitorizare în timp real a momentului de frecare pe mașina cu patru bile.
- un studiu asupra inflamabilității uleiului de rapiță și a uleiului de rapiță + 1% h-BN pe suprafață caldă, determinând două caracteristici de interes în evaluarea riscului la aprindere a fluidelor într-un sistem tehnic sau/și un proces tehnologic particular și o analiză FTIR a uleiului colectat după testare (fie că arde, fie că nu arde) și determinarea temperaturii maxime la care lubrifianțul nu se aprinde în condițiile testului de picurare pe suprafețe calde și a temperaturii minime la care fluidul se aprinde pe suprafața caldă.

Aceste studii, care aduc împreună caracteristici diferite ale unui lubrifiant sunt rare, dar foarte utile. În cazul uleiului de rapiță, acesta este utilizat pentru tratamente termice la piese metalice și pentru că se aprinde greu. Scenariul pe care îl imită testul de inflamabilitate pe suprafețe calde este posibil de întâlnit în practică și rezultatele sunt utile în proiectarea sistemelor de protecție la foc.

7.3. Direcții de cercetare viitoare

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

- extinderea domeniilor de testare pentru sarcină și viteza de alunecare,
- studiul la gripare a influenței nanoditivilor, deoarece pe hărțile de uzură și coeficientului de frecare s-a observat o tendință de reducere a influenței sarcinii pentru lubrifianții nanoaditivi iar la sarcini mari, este probabil ca nano 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 (profilometria 3D a urmelor de uzură),
- aditivarea complexă a uleiului de rapiță (prin formularea unui pachet de aditivi care să includă și modificatori ai vâscozității și inhibitori de oxidare).

Listă de lucrări
elaborate de drd. ing. Dionis GUGLEA

Articole indexate WOS și Scopus

1. **Guglea, D.**, Georgescu, C., Deleanu, L., Calculating the film thickness for the rapeseed oil in order to evaluate functioning regime, The 10th International Conference on Advanced Concepts in Mechanical Engineering – ACME 2022, „Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Romania, June 09–10, 2022, Iasi, Romania
2. Ionescu, T. F., Cristea, G. C., **Guglea, D.**, Dima, D., Georgescu, C., Deleanu, L., Wear-load curves in severe regime for rapeseed oil additivated with ZnO, University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B. Chemistry And Materials Science, 83, Issue 4, 151-162, 2021, WOS:000731356100014
3. Ionescu, T. F., **Guglea, D.**, Deleanu, L., Alexandru, P., Georgescu, C., Tribological behavior of coarse rapeseed oil additivated with nanoparticles of Zinc oxide, 17-19 May, 2019, prezentată la 16th International Conference on Tribology, Kragujevac, Serbia, publicată în Proceedings on Engineering Sciences, Volume 1 Number 1, 2019, Publisher: Faculty of Engineering, University of Kragujevac, DOI: 10.24874/PES01.01.002, <http://pesjournal.net/journal/v1-n1/2.pdf>
4. Ionescu, T. F., **Guglea, D.**, Georgescu, C., Dima, D., Deleanu, L., Influence of ZnO concentration in rapeseed oil on tribological behavior, International Conference on Tribology (ROTRIB'19), 19-21 septembrie 2019, Cluj-Napoca, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 724 (2020) 012045, IOP Publishing, doi: 10.1088/1757-899X/724/1/012045, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/724/1/012045/pdf>, WOS:000619349400045
5. **Guglea, D.**, Ionescu, T. F., Dima, D., Georgescu, C., Deleanu, L., Tribological behavior of rapeseed oil additivated with boron nitride, International Conference on Tribology, ROTRIB'19, 19-21 septembrie 2019, Cluj-Napoca, Romania, Book Series IOP Conference Series-Materials Science and Engineering, Vol. 724, Article Number 012046, DOI 10.1088/1757-899X/724/1/012046 Conferința Internațională Rotrib 2019, WOS:000619349400046,
6. Deleanu, L., Georgescu, C., Ionescu, T., **Guglea, D.** Isăcescu, D., SR EN ISO 20623- A standard for tribological evaluation of lubricants that may bust innovation, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Iași, Facultatea de Inginerie Mecanică, ACME 2020, 4-5 iunie 2020, Iași, România, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 997 (2020) 012008, DOI: 10.1088/1757-899X/997/1/012008
7. Ionescu, T., **Guglea, D.**, Dima, D., Georgescu, C., Deleanu, L., Rapeseed oil with anti-wear additives on the four ball tester, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Iași, Facultatea de Inginerie Mecanică, ACME 2020, 4-5 iunie 2020, Iași, România, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 997 (2020) 012013, IOP Publishing, doi: 10.1088/1757-899X/997/1/012013
8. **Guglea, D.**, Ionescu, T. F., Georgescu, C., Dima, D., Ojoc, G. G., Deleanu, L., Boron nitride as additive in rapeseed oil, tested on four ball tester, prezentată la 16th International Conference on Tribology, Kragujevac, Serbia, publicată în Proceedings on Engineering Sciences, Volume 1, Number 1, 2019, Publisher: Faculty of Engineering, University of Kragujevac, DOI, 10.24874/PES01.01.076

Lucrări publicate în reviste și volume de conferințe cu referenți (indexate BDI)

9. **Guglea, D.**, Ionescu, T. F., Dima, D., Deleanu, L., Georgescu C., Nano additivation of rapeseed oil with ZnO and BN, Buletin Științific, nr. 5, pp. 281-286, Editura Academiei Forțelor Terestre „Nicolae Bălcescu” Sibiu, 2020, http://cadetnova.ro/documente/Supliment_Inova_20.pdf
10. Ionescu, T. F., Șorcaru, A. A., **Guglea, D.**, Cristea, G. C., Georgescu, C., Deleanu L., Rapeseed oil additivated with hexagonal boron nitride, INCAS Bulletin, vol. 12, pp. 63-72, iunie 2020, <https://doi.org/10.13111/2066-8201.2020.12.2>
11. Ionescu, T. F., Șolea, L. C., **Guglea, D.**, Georgescu, C., Deleanu, L., Evaluating seizure on four ball tester for rapeseed oil, Mechanical Testing and Diagnosis, 2019 (IX), Volume 3, pp. 18-23, <https://www.gup.ugal.ro/ugaljournals/index.php/mtd/article/view/2491/2118>
12. Ionescu, T. F., **Guglea, D.**, Deleanu, L., Alexandru, P., Georgescu, C., Tribological behavior of coarse rapeseed tested on four ball tester, 13-14 June, 2019, Scientific Conference of Doctoral Schools, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați, Romania și publicată în Mechanical Testing and Diagnosis, 2021(XI), Vol. 1, pp. 5-10, <https://www.gup.ugal.ro/ugaljournals/index.php/mtd/article/view/4397/3871>

Conferințe naționale

13. Ionescu, T. F., **Guglea, D.**, Dima D., Georgescu, C., Deleanu, L., Influence of nano particles of ZnO as additive in rapessed oil for evaluationg the tribological behavior „Dunărea de Jos” University of Galați, Romania UGAL INVENT, Salonul Cercetării și Inovării organizat de Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, 16-18 Octombrie 2019, <http://www.invent.ugal.ro/ROcatalogue2019.html>
14. **Guglea, D.**, Ionescu, T.F., Dima, D., Georgescu, C., Deleanu, L., Influence of nano particles of hBN as additive in rapeseed oil for evaluating the tribological behavior, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, UGAL INVENT, 16-18 octombrie 2019, Galați, <http://www.invent.ugal.ro/ROcatalogue2019.html>

Bibliografie¹

1. Abdullah, M. I. H. C., Abdollah, M. F. B., Tamaldin, N., Amiruddin, H., Mat Nuri, N. R., Gachot, C., & Kaleli, H. (2016). Effect of hexagonal boron nitride nanoparticles as an additive on the extreme pressure properties of engine oil. *Industrial Lubrication and Tribology*, 68, 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, 359–367
3. Ali, M. K. A., & Xianjun, H. (2015). Improving the tribological behavior of internal combustion engines via the addition of nanoparticles to engine oils. *Nanotechnology Review*, 4, 347–358
4. Ali, M. K. A., Xianjun, H., Mai, L., Qingping, C., Turkson, R. F., & Bicheng, C. (2016). Improving the tribological characteristics of piston ring assembly in automotive engines using Al₂O₃ and TiO₂ nanomaterials as nano-lubricant additives. *Tribology International*, 103, 540–554
5. Allen N., (2009). Hazards of High Flash Point Liquids in Relation to the ATEX 137 Directive, Symposium Series No. 155, Hazards XXI, *Institution of Chemical Engineers*, pp. 271-276
6. Alves, S. M., 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, 28–36
7. Ashby, M. F., Brunton, J. H., & Lim, S. C. (1987). Wear-Rate Transitions and Their Relationship to Wear Mechanisms, *Acta Metallurgica*, 35, 1343–1348
8. Ataie, S. A., & Zakeri, A. (2016). Improving tribological properties of (Zn–Ni)/nano Al₂O₃ composite coatings produced by ultrasonic assisted pulse plating. *Journal of Alloys Compounds*, 674, 315–322
9. Bart, J. C. J., Gucciardi E., & Cavallaro S. (2013). *Biolubricants*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge UK.
10. Bas, H., & Karabacak, Y.E. (2014). Investigation of the effects of boron additives on the performance of engine oil, *Tribology Transactions*, 57(4), 740-748
11. Berman, D., Erdemir, A., & Sumant, A. V. (2014). Graphene: a new merging lubricant, *Materials Today*, 17(1), 31-42. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.12.003>
12. Berman, D., Erdemir, A., & Sumant, A. V. (2018). Approaches for achieving superlubricity in two-dimensional materials. *ACS Nano*, 12, 2122–2137
13. Berman, D., Erdemir, A., Zinovev, A. V., & Sumant, A. V. (2015). Nanoscale friction properties of graphene and graphene oxide. *Diamond & Related Materials*, 54, 91-96
14. Bernard, S., & Miele P. (2014). Nanostructured and architected boronitride from boron, nitrogen and hydrogen-containing molecular and polymeric precursors, *Materials Today*, 17, 450
15. Binu, K. G., Shenoy, B. S., Rao, D. S., & Pai, R. (2014). A variable viscosity approach for the evaluation of load carrying capacity of oil lubricated journal bearing with TiO₂ nanoparticles as lubricant additives. *Procedia Materials Science*, 6, 1051–1067
16. Biresaw, G., & Bantchev, G. B. (2013). Pressure viscosity coefficient of vegetable
17. Bockisch, M. (1998). *Fats and Oils Handbook*. AOCE Press, Champaign, Illinois, SUA
18. Bogatu L., Dragomir R. E. (2016). Influence of additives on antiwear and extreme pressure behaviour of the vegetable oils, *Revista de chimie*, 67(4), 630-633
19. Bondarev, A. V., Kovalskii, A. M., Firestein, K. L., Loginov, P. A., Sidorenko, D. A., Shvindina, N. V., Sukhorukova, I. V., & Shtansky, D. V. (2018). Hollow spherical and nanosheet-base BN nanoparticles as perspective additives to oil lubricants: Correlation between large-scale friction behavior and in situ TEM compression testing. *Ceramic International*, 44(6), 6801–6809
20. Borda, F. L. G., Oliveira, S. J. R., Lazaro, L. M. S. M., & Leiróz, A. J. K. (2018). Experimental investigation of the tribological behavior of lubricants with additive containing copper nanoparticles. *Tribology International*, 117, 52–58
21. Brazhkin, V. V., & Solozhenko, V. L. (2019). Myths about new ultrahard phases: Why materials that are significantly superior to diamond in elastic moduli and hardness are impossible. *Journal of Applied Physics*. 125 (13), 130901. doi:10.1063/1.5082739.
22. Bunk, O. Corso, M., Marto, D., Herger, R., Willmott, P.R., Patterson, B.D., Osterwalder, J., van der Veen, J.F., & T. Greber (2007). Surface X-ray diffraction study of boron-nitride nanomesh in air. *Surface Science*, 601(2), L7–L10. doi:10.1016/j.susc.2006.11.018
23. Cameron, A. (1983). *Basic Lubrication Theory*, 3rd Edition (Ellis Horwood Ltd)
24. Çelik, O.N., Ay, N., and Göncü Y. (2013). Effect of nano hexagonal boron nitride lubricant additives on the friction and wear properties of AISI 4140 steel, *Particulate Science and Technology*, 31(5), 501-506

¹ Referințele bibliografice sunt redactate în stil APA (7th edition), Common Reference Examples Guide, <https://apastyle.apa.org/instructional-aids/reference-examples.pdf>

25. Cristea, G. C. (2017). *Tribological characterization of soybean oil additivated with nano materials based on carbon (black carbon, graphite and graphene)*, PhD thesis, "Dunărea de Jos" University of Galați, Romania
26. Cristea, G. C., Cazamir, D., Dima, D., Georgescu, C., Deleanu, L. (2018). Influence of TiO₂ as nano additive in rapeseed oil, ACME 2018, *The 8th International Conference on Advanced Concepts in Mechanical Engineering*, Iasi, Romania <http://www.mec.tuiasi.ro/acme2018/files/Conference%20Program%20Outline.pdf>
27. Cristea, G. C., Dima, C., Georgescu, C., Dima, D., Solea, L., Deleanu, L. (2018). Evaluating lubrication capability of soybean oil with nano carbon additive, 15th International Conference on Tribology, Kragujevac, Serbia. *Tribology in Industry*, 40(1), 66-72, DOI: 10.24874/ti.2018.40.01.05
28. Cristea, G. C., Dima, D., Dima, D., Georgescu, C., Deleanu, L. (2017). Nano graphite as additive in soybean oil, *21st Innovative Manufacturing Engineering & Energy International Conference – IManE&E*, 112, DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711204023>
29. Cristea, G. C., Georgescu, C., Dima, D., Alexandru, P., & Deleanu L. (2016). Tribological evaluation of soybean oil additivated with nano graphene. *Mechanical Testing and Diagnosis*, (VI)4, 5-11, http://www.om.ugal.ro/mtd/download/2016-4/1%20MTD_2016_Volume%204_Cristea%20grafen.pdf
30. Cursaru, D.-L., Andronescu, C. Pirvu C., & Ripeanu R. (2012). The efficiency of Co-basedsingle-wallcarbonnanotubes(SWNTs) as anAW/EP additive for mineral base oils. *Wear*, 290, 291133–139
31. Czichos, H., Saito, T., & Smith, L. (2006). *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Berlin, Springer Science-Business Media
32. Dang, R. K., Goyal, D., Dhami, S. S., & Chauhan, A. (2017). Effect of nanoparticles-based lubricants on static thermal behaviour of journal bearings: A review. *Research Journal of Engineering and Technology*, 8, 149–153
33. Dowson, D., & Higginson, G. R. (1977). *Elasto-hydrodynamic lubrication* (Oxford, Pergamon Press)
34. Du, P., Chen, G., Song, S., Zhu, D., Wu, J., Chen, P., & Chen, H. (2017). Preparation and tribological properties of Cu-doped muscovite composite particles as lubricant additive. *Chemical Research in Chinese Universities*, 33, 430–435
35. Ealias, A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 263, 032019
36. Engler M., Lesniak C., Damasch R., Ruisinger B., Eichler I. (2007). Hexagonal Boron Nitride (hBN). Applications from Metallurgy to Cosmetics. *Ceramic Forum International*, 84(12), 49-53
37. Essien, N. M., Ofem, O. E., & Bassey, S. C. (2014). Comparative physical characterization, physio-chemical and fatty acid composition of some edible vegetable oils, *Journal of Advances in Biology & Biotechnology*, 1(1), 30-39, JABB.2014.003
38. Eswaraiah, V., Sankaranarayanan, V., & Ramaprabhu, S. (2011). Graphene-Based Engine Oil Nanofluids for Tribological Applications. *ACS Applied Materials Interfaces*, 3(11), 4221–4227. <https://doi.org/10.1021/AM200851Z>
39. Fasina, O. O., & Colley, Z. (2008). Viscosity and specific heat of vegetable oils as a function of temperature: 35°C to 180°C. *International Journal of Food Properties*, 11, 738–746, DOI: 10.1080/10942
40. Fukunaga, O. (2002). Science and Technology in the Recent Development of Boron Nitride Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 14(44), 10979. doi:10.1088/0953-8984/14/44/413.
41. Georgescu, C., Cristea G. C., Solea C.L., Deleanu L., & Sandu I.G. (2018). Flammability of Some Vegetal Oils on Hot Surface, *Revista de chimie*, 69(3), 668-673. <http://www.revistadechimie.ro/pdf/29%20GEORGESCU%20C%203%2018.pdf>
42. Georgescu, C., Cristea, C. G., Dima, S., Deleanu, L. (2017). Evaluating lubricating capacity of vegetal oils using Abbott-Firestone curve, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 17401205, DOI 10.1088/1757-899X/174/1/012057
43. Georgescu, C., Deleanu, L., & Cristea, C. G., (2018). The tribological behavior of soybean oil, (36 p) in Minobu Kasai (editor) *Soybean - Biomass, Yield and Productivity*, IntechOpen, <https://cdn.intechopen.com/pdfs/64105.pdf>
44. Georgescu, C., Solea, L. C., & Deleanu, L. (2018). Additivation of vegetal oils for improving tribological characteristics, *Xth Product Design, Robotics, Advanced Mechanical & Mechatronic Systems and Innovation Conference, PRASIC'18*, November 8 - 9, 2018 Brasov, Romania
45. Georgescu, C., Solea, L. C., & Deleanu, L. (2019). Additivation of vegetal oils for improving tribological characteristics. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 514(1), 012012, DOI: 10.1088/1757-899X/514/1/012012

46. 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
47. Georgescu, C., Solea, L.C., Cristea, G.C., & Deleanu, L. (2015). On the lubrication capability of rapeseed oil, *Recent Advances in Mechanics and Materials in Design, M2D'2015*, 26-30 July 2015, paper 5533, Ponta Delgada, Azores, Portugal
48. Gere R., & Hazelton T. (1993) Rules for choosing a fire-resistant hydraulic fluid. *Hydraulics & pneumatics*, 46, 4 37-42
49. Gnanasekaran, D., & Chavidi, V. P. (2018). *Vegetable Oil based Biolubricants and Transformer Fluids*. Springer, Singapore.
50. Gold, P. W. (2002). *Basics of Tribology (Lectures Notes)*. Institut für Maschinenelemente (IME) der RWTH-Aachen, Germany
51. Goode, M. J., Phillips D. W., & Winkeljohn, R. D. (2000). *Proceedings of the 48th National Conference on Fluid Power*, paper 100-1.12
52. Grasso S., Little Leaks Can Cause Big Problems, *Process Heating*, April 2001.
53. Grosshandler, W. (2001). (editor), *Work on Fire Testing Measurement Needs*, Proceedings, https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=861084
54. Gu, Y., Zhao, X., Liu, Y., & Lv, Y. (2014). Preparation and tribological properties of dual-coated TiO₂ nanoparticles as water-based lubricant additives. *Journal of Nanomaterials*, Article ID 785680
55. Guglea, D., Ionescu, T. F., Dima, D., Deleanu, L., & Georgescu, C., (2020). Nano additivation of rapeseed oil with ZnO and BN, *Academia Forțelor Terestre „Nicolae Bălcescu” din Sibiu, Buletin științific supliment*, 281-285, Catalogul oficial al salonului „Cadet INOVA”® Nr. 5/2020, Cercetări și inovații în viziunea tinerilor cercetători. http://37.251.175.30/documente/Supliment_Inova_20.pdf
56. Guglea, D., Ionescu, T.F., Georgescu, C., Dima, D., Ojoc, G.G., & Deleanu, L. (2019). Boron nitride as additive in rapeseed oil, tested on four ball tester. *International Conference on Tribology, SerbiaTrib 2019*, Kragujevac, Serbia
57. Gulzar, M., Masjuki, H. H., Varman, M., Kalam, M.A., Mufti, R.A., Zulkifli, N.W.M., Yunus, R., & Zahid, R. (2015). Improving the AW/EP ability of chemically modified palm oil by adding CuO and MoS₂ nanoparticles. *Tribology International*, 88, 271–279
58. Gulzar, M., Masjuki, H., Kalam, M., Varman, M., Zulkifli, N., Mufti, R., Zahid, R., & Yunus R. (2017). Dispersion stability and tribological characteristics of TiO₂/SiO₂
59. Hamrock B. J., C. V., Han, H. G., & Kong, H. (2010). *Tribological evaluation of selected biodegradable oils with long c* York, Marcel Dekker Inc)
60. Hamrock, B. J., & Dowson, D. (1978). *Minimum film thickness in elliptical contacts for different regimes of fluid-film lubrication*, NASA Technical paper 1342, <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19780025504.pdf>
61. Harper, C. A. (2001). *Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds*. McGraw-Hill.
62. Hatamura, Y. (2005). *Structure and Expression of Failure Knowledge Database*, (Explanation of Failure Mandalas), Failure Knowledge Database Project, Japan Science and Technology Agency, <http://www.sozogaku.com/fkd/en/>
63. Herdan, J.M. (2000). Friction modifiers in engine and gear oils, *Lubrication Science*, 12(3), 265-276
64. Honary, L. A. T., & Richter, E. (2011). *Biobased Lubricants and Greases: Technology and Products*, First Edition (John Wiley & Sons Ltd)
65. Holmberg, K., Andersson, P., Erdemir, A. (2012). Global Impact of Friction on Energy Consumption, Economy and Environment. *Tribology International*, 47, pp. 221–234.
66. 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.
67. Ilie, F., & Covaliu, C. (2016). Tribological properties of the lubricant containing titanium dioxide nanoparticles as an additive. *Lubricants*, 4, 12
68. Ionescu, T. F. (2021). *A tribological study of lubricants based on rapeseed oil and nano additives for reducing friction and wear*, PhD thesis, ”Dunărea de Jos” University of Galați, Romania
69. Ionescu, T. F., Cristea, G. C., Guglea, D., Dima, D., Georgescu, C., & Deleanu L. (2020). Wear-Load Curves in Severe Regime for Rapeseed Oil Additivated with ZnO, *8th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2020*, November 26-27, 2020, Bucharest, Romania, http://www.mse.pub.ro/images/RoMAT2020/RoMAT-2020_Program-Stiintific.pdf
70. Ionescu, T. F., Guglea, D., Dima, D., Georgescu, C., & Deleanu, L. (2020). Rapeseed oil with anti-wear additives on the four ball tester, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 997 012013, The 9th International Conference on Advanced Concepts in Mechanical Engineering - ACME 2020 4-5 June 2020, Iași, Romania

71. Ionescu, T. F., Şolea, L. C., Guglea, D., Georgescu, C., & Deleanu, L. (2019). Evaluating seizure on four ball tester for rapeseed oil, *Mechanical Testing and Diagnosis*, (IX)3, 18-23
72. Ionescu, T. F., Sorcaru, A.-A., Guglea, D., Cristea, G. C., Georgescu, C., & Deleanu, L. (2020). Rapeseed oil additivated with hexagonal boron nitride. *INCAS Bulletin*, 12(2), 63-72, doi: 10.13111/2066-8201.2020.12.2.6.
73. Irtegov, Y., An, V., Machekhina, K., & Lemachko, N. (2016). Influence of copper nanoparticles on tribological properties of nanolamellar tungsten disulfide. *Key Engineering Materials*, 712, 133–136
74. Jiang, D., Wang, X., Liu, S., & Guo, H. (2011). Rapeseed Oil Monoester of Ethylene Glycol Monomethyl Ether as a New Biodiesel. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, Article ID 293161, doi:10.1155/2011/293161
75. Kim, S., Mansurov C., Yu, N., & Li, S. H. (2017). The method for producing copper nanoparticles and analysis of their lubricating ability. *Solid State Phenomena*, 265, 738–744
76. Kosbe, P., Patil, P., Manickam, M., & Ramamurthy, G. (2020) Effect of hexagonal boron nitride (h-BN) inclusion on thermal characteristics of disc brake friction composites. *Diamond & Related Materials*, 107, 107895
77. Kong, L., Sun, J., Bao, Y., & Meng, Y. (2017). Effect of TiO₂ nanoparticles on wettability and tribological performance of aqueous suspension. *Wear*, 376–377, 786–791
78. Korlipara, P. V. (2017). Chapter 16 Vegetable Oil-Based Lubricant Additives, pp. 315-334, in *Environmentally Friendly and Biobased Lubricants*, Editors: Sharma B. K. and Biresaw G., (Boca Raton, USA, CRC Press, Taylor & Francis Group)
79. Kostoglou, N., Polychronopoulou, K., & Rebholz, C. (2015). Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets. *Vacuum*, 112, 42–45. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2014.11.009>
80. Kumar N., Bhaumik S., Sen A., Shukla A. P., Pathak S. D. (2017). One-pot synthesis and first-principles elasticity analysis of polymorphic MnO₂ nanorods for tribological assessment as friction modifiers. *The Royal Society of Chemistry Advances* 7: 34138–34148.
81. Kumara C., Luo H., Leonard D. N., Meyer H. M., Qu J. (2017). Organic-modified silver nanoparticles as lubricant additives. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9: 37227–37237.
82. Laad M., Jatti V. K. S. (2018). Titanium oxide nanoparticles as additives in engine oil. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 30: 116–122.
83. Laad M., Ponnamma D., Sadasivuni K.K. (2017). Tribological studies of nanomodified mineral based multi-grade engine oil. *International Journal of Applied Engineering Research* 12: 2855–2861.
84. Lee, J., Cho, S., Hwang, Y., Cho, H.-J., Lee, C., Choi, Y., B.-C., Ku, Lee, H., Lee B., Kim D., Kim, S. H. (2009). Application of fullerene-added nano-oil for lubrication enhancement in friction surfaces. *Tribology International*, 42, 440–447
85. 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.
86. Li S., Bhushan B. (2016). Lubrication performance and mechanisms of Mg/Al-, Zn/Al-, and Zn/Mg/Al-layered double hydroxide nanoparticles as lubricant additives. *Applied Surface Science*, 378, 308–319
87. Li, J. J., Gao T. Y., Luo J. B. (2018). Superlubricity of graphite induced by multiple transferred graphene nanoflakes. *Advanced Science* 5(3): 1700616.
88. Li, S., Qin H., Zuo R., Bai Z. (2015). Friction properties of La-doped Mg/Al layered double hydroxide and intercalated product as lubricant additives. *Tribology International*, 91, 60–66.
89. Li, S., Qin H., Zuo R., Bai Z. (2015). Tribological performance of Mg/Al/Ce layered double hydroxides nanoparticles and intercalated products as lubricant additives. *Applied Surface Science* 353: 643–650.
90. Li, Y., Zhang S., Ding Q., Li H., Qin B., Hu L. (2018). Understanding the synergistic lubrication effect of 2-mercaptobenzothiazolate based ionic liquids and Mo nanoparticles as hybrid additives. *Tribology International*, 125, 39–45.
91. 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.
92. Liu, W., & Wang, X. (2008). Nanolubricants Made of Metals, p 175, in *Nanolubricants*, Martin J. M, Ohmae N. (editor), 2008 John Wiley & Sons, Ltd.
93. Liu, Y. M., Song A. S., Xu Z., Zong R. L., Zhang J., Yang W. Y., Wang R., Hu Y. Z., Luo J. B., Ma T. B. (2018). Interlayer friction and superlubricity in single-crystalline contact enabled by twodimensional flake-wrapped atomic force microscope tips. *ACS Nano*, 12(8): 7638–7646.
94. Liu, Y., Mateti S., Li, C., Liu, X., Glushenkov, A. M., Liu, D., Li, L. H., Fabijani, D., & Chen, Y. (2018). Synthesis of composite nanosheets of graphene and Boron nitride and their lubrication application in oil. *Advanced Engineering Materials*, 20(2) 1700488. <https://doi.org/10.1002/adem.201700488>

95. Lu, Y., Du C., Shao Y. and Zhou J., (2014), Characterization of Rapeseed Oil Using FTIR-ATR Spectroscopy. *Journal of Food Science and Engineering* 4, 244-249, doi: 10.17265/2159-5828/2014.05.004
96. Lu, Y., Du C., Shao Y. and Zhou J., Characterization of Rapeseed Oil Using FTIR-ATR Spectroscopy, *Journal of Food Science and Engineering* 4 (2014) 244-249, doi: 10.17265/2159-5828/2014.05.004
97. Manu, B. R., Gupta, A., & Jayatissa, A.H. (2021). Tribological Properties of 2D Materials and Composites—A Review of Recent Advances. *Materials*, 14, 1630. <https://doi.org/10.3390/ma14071630>
98. Meng, Y., Xu, J., Jin, Z., Prakash, B., & Hu, Y. (2020). A review of recent advances in tribology. *Friction*, 8(2), 221–300, <https://doi.org/10.1007/s40544-020-0367-2>
99. Miller, M. (2008). *Additives for bioderived and biodegradable lubricants* *Lubricant Additive Chemistry and Applications*, 2nd edition, Chapter 18, (Rudnick L R, Erhan S. Z., Ed.), CRC Press, Taylor and Francis Group
100. Najan, A. B., Navthar, R. R., & Gitay, M. J. (2017). Experimental Investigation of tribological properties using nanoparticles as modifiers in lubricating oil. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, 4, 1125–1129
101. Nasser, K. I., Liñeira del Río, J. M., López, E. R., & Fernández, J. (2020). Synergistic effects of hexagonal boron nitride nanoparticles and, phosphonium ionic liquids as hybrid lubricant additives, *Journal of Molecular Liquids*, 311 113343
102. Nasser, K. I., Lineira del Río, J. M., Marino, F., E. R. Lopez, & Fernandez, J. (2021). Double hybrid lubricant additives consisting of a phosphonium ionic liquid and graphene nanoplatelets/hexagonal boron nitride nanoparticles, *Tribology International*, 163, 107189
103. Nazare, M I., Paleu, V., Bhaumik, S., Ianuş, G, & Olaru, D. N. (2018). Performances of automotive lubricants – tests on four ball machine. *IOP Conferance Series: Materials Science and Engineering* 444, 022013. doi:10.1088/1757-899X/444/2/022013
104. Nouredini, H., Teoh, B. C., & Clements L. D. (1992). Viscosities of vegetable oils and fatty acids. *Biomaterials* 10. http://digitalcommons.unl.edu/chemeng_biomaterials/10
105. Olaru D. (2002). *Fundamente de lubrificație*, Editura Gheorghe Asachi, Iasi, Romania
106. Paleu V, Bercea I, Cretu Sp, Bercea M 2005 Lubricant Oils Additived With Polymers in EHD Contacts: Part 2. Tests using a Four-Ball Machine *Lubrication Science* 17 - 2 pp 173-184. Doi: 10.1002/ls.3010170205
107. Paleu V. (2002). Cercetări teoretice și experimentale privind dinamica și fiabilitatea rulmenților hibridi (Theoretical and experimental research on the dynamics and reliability of hybrid rolling bearings), PhD thesis, Technical University “Gheorghe Asachi” Iasi, Romania
108. Paleu V. (2020). Tribological analyses of a new optimized gearbox biodegradable lubricant blended with reduced graphene oxide nanoparticles, *Mechanical Engineering, Materials Science Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*
109. Paleu, V., Bercea, I., Cretu, S., & Bercea, M. (2005). Lubricant oils additivated with polymers in EHD contacts: Part 2. Tests using a four-ball machine. *Lubrication Science*, 17(2), 173-184
110. Paleu, V. (2009). Steel on silicon nitride hybrid tribological systems lubricated by kerosene. tests on a four-ball machine, *The Annals of University “Dunarea de Jos” of Galati, Fascicle VIII, Tribology*, XV, , ISSUE 2, 2009
111. Pawlak Z., Kaldonski T. J., Macko M., Urbaniak W. (2017). h-BN lamellar lubricant in hydrocarbon and formulated oil in porous sintered bearings (iron + h-BN). *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 17, 687–693
112. Park, J. H., Park, J. C., Yun, S. J., Kim, H., Luong, D. H., Kim, S. M., Choi, S., Yang, H. W., Kong, J., Kim, K. K., & Lee, Y. H. (2014). Large-area Monolayer hexagonal Boron nitride on Pt foil. *ACS Nano*, 8(8), 8520-8528
113. Patil S. J., Patil D. P., Shrotri A. P., Patil V. P. (2014). A review on effect of addition of nano particles on tribological properties of lubricants. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)* 5, 120–129.
114. Peña-Parás L., Maldonado-Cortés D., Taha-Tijerina J. (2019). *Handbook of Ecomaterials*. Martínez L, Kharissova O, Kharisov B, eds. Springer, Cham
115. Peña-Parás L., Taha-Tijerina J., Garza L., Maldonado-Cortés D., Michalczewski R., & Lapray C. (2015). Effect of CuO and Al₂O₃ nanoparticle additives on the tribological behavior of fully formulated oils. *Wear*, 332–333, 1256–1261
116. Perez J. M., Rudnick L. R., Erhan S.Z., Sharma B. K. and Kohli K. (2017). Chapter 23 Natural Oils as Lubricants pp 387-399, in *Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Lubricants. Chemistry and Technology*, 3rd Edition, Editor Rudnick L R (Boca Raton, USA, CRC Press)
117. Qiao S.Z., Liu J., Max Lu G. Q. (2017). *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, 2nd edn. Xu R, Xu Y, eds. Elsevier, Amsterdam

118. Quinchia, L. A., Delgado, M. A., Valencia, C., Franco, J. M., & Gallegos, C. (2010). Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications. *Industrial Crops and Products*, 32, 607–612
119. Rahmati, B., Sarhan, A. A., Sayuti, M. (2014). Morphology of surface generated by end milling AL6061-T6 using molybdenum disulfide (MoS₂) nanolubrication in end milling machining. *Journal of Cleaner Production* 66: 685–691
120. Robinson N. (2022). Monitoring Oil Degradation with Infrared Spectroscopy. *Machinery Lubrication*, <https://www.machinerylubrication.com/Read/1109/oil-degradation-spectroscopy>
121. Rudnick, L. R., & Erhan, S. Z. (2006). Natural oils as lubricants in Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: chemistry and technology (Rudnick L R, Erhan, S Z , Ed.) New York, CRC/Taylor & Francis Group
122. Rudnik L. R. (ed.) (2009). *Lubricant Additives. Chemistry and applications*, Second Edition (CRC Press, Taylor & Frances Group)
123. Rudolph, S. (2000). Boron Nitride (BN). *American Ceramic Society Bulletin*. 79: 50.
124. Rusak, D. A., Brown L. M., & Martin S. D. (2003). Classification of Vegetable Oils by Principal Component Analysis of FTIR Spectra, *Journal of Chemical Education*, 80(5), 541-543
125. Sahin, S., & Sumnu, S. G. (2009). *Advances in deep fat frying of foods* (1st ed.). Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group (Chapter 3)
126. Sahu, J., Panda, K., Gupta, B., Kumar, N., Manojkumar, P.A., & Kamruddin, M. (2018). Enhanced tribochemical properties of oxygen functionalized mechanically exfoliated hexagonal boron nitride nanolubricant additives. *Materials Chemistry and Physics*, 207, 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.050>
127. Salles, V., Bernard, S., Chiriac, R., & Miele, P. (2012). Structural and thermal properties of boron nitride nanoparticles, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 32, Issue 9, July, Pages 1867-1871
128. Santamaria-Ramiro J. M., & Braña-Aísa, P. A. (1998). Risk analysis and reduction in the chemical process industry. New York: *Chapman & Hall*
129. Satyanarayana, K., & Kakati M.C. (1991). Correlation of flash points. *Fire and Materials*, 15, 97-100
130. Schein, L. B. (1988). Electrophotography and Development Physics. *Physics Today. Springer Series in Electrophysics. 14. Berlin: Springer-Verlag.* pp. 66–68. doi:10.1063/1.2811250
131. Scherge, M., Böttcher, R., Kürten, D., & Linsler, D. (2016). Multi-Phase friction and wear reduction by copper nanoparticles. *Lubricants*, 4, 36
132. Shafi, W. K., Raina, A., & Haq M. I. U. (2018). Friction and wear characteristics of vegetable oils using nanoparticles for sustainable lubrication. *Tribology - Materials, Surfaces and Interfaces*, 12(1), 27–43
133. Shafi, W. K., & Charoo, M.S. (2019). Rheological Properties of Sesame Oil Mixed With H-Bn Nanoparticles As Industrial Lubricant, *Materials Today: Proceedings 18 4963–4967, the 9th International Conference of Materials Processing and Characterization, ICMPC-2019*
134. Shahmohamadi, S. H., Rahmani, R., Rahnejat, H., Garner, C. P., & Balodimos, N. (2017). Thermohydrodynamics of lubricant flow with carbon nanoparticles in tribological contacts. *Tribology International*, 113, 50–57.
135. Sharma, B. K., Karmakar, G., & Erhan, S. Z. (2020). Chapter 24 Modified Vegetable Oils for Environmentally Friendly Lubricant Applications, pp 400-430, in *Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Lubricants. Chemistry and Technology*, 3rd edition, editor Rudnick L R (Boca Raton, USA, CRC Press)
136. Snyder, C. E., & Krawetz, A. A. (1981). Determination of the flammability characteristics of aerospace hydraulic fluids, *Lubrication Engineering*, 37, 705-714
137. Şolea L. C., Deleanu L. (2020). Flammability tests on hot surface for castor oil. *Mechanical Testing and Diagnosis*, (X)4, 30-34
138. Şolea, L. C., Deleanu, L. (2021). Flammability tests for hemp seed oil, *Mechanical Testing and Diagnosis*, (XI), Vol. 2, pp. 5-9
139. Şolea, C.L., (2013). *Contribuții la studiul comportării reologice și tribologice a unor lubrifianți biodegradabile pe bază de uleiuri vegetale*. PhD thesis, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, România
140. Soma, T. et al. (1974). Characterization of Wurtzite Type Boron Nitride Synthesized by Shock Compression. *Materials Research Bulletin*. 9(6), 755. doi:10.1016/0025-5408(74)90110-X.
141. Song, H., Huang, J., Jia, X., & Sheng, W. (2018). Facile synthesis of core-shell Ag@C nanospheres with improved tribological properties for water-based additives. *New Journal of Chemistry*, 42, 8773– 8782
142. Stachowiak, G. W., & Batchelor, A. W. (2005). *Engineering tribology*. Butterworth-Heinemann, Team Lrn

143. Sudeep, P. M., Vinod, S., Ozden, S., Sruthi, R., Kukovecz, A., Konya, Z., Vajtai, R., Anantharaman, M. R., Ajayan, P. M., & Narayanan, T. N. (2015). Functionalized boron nitride porous solids, *RSC Advances*, 5, 93964, DOI: 10.1039/c5ra19091f
144. Sustere, Z., Murnieks, R., & Kampars, V., (2016). Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures, *Fuel Processing Technology* 149 320–325.
145. Suzuki, T., Ohtaguchi, K., & Koide, K. (1991). A method for estimating Flash points of organic compounds from molecular structures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 24(2), 258–261.
146. Tao, C., Wang, B., Barber, G. C., Schall, J. D., & Lan, H. (2018). Tribological behaviour of SnO₂ nanoparticles as an oil additive on brass. *Lubrication Science* 30: 247–255
147. Thachnatharen, N., M. Khalid, Arulraj, A., & Sridewi, N. (2022). Tribological performance of hexagonal boron nitride (hBN) as nano-additives in military grade diesel engine oil. *Materials Today: Proceedings*, 50(1), 70-73
148. Thakre, A. A., & Thakur, A. (2015). Study of behaviour of aluminium oxide nanoparticles suspended in SAE20W40 oil under extreme pressure lubrication. *Industrial Lubrication and Tribology*, 67, 328
149. Thampi, A. D., Prasanth, M. A., Anandu, A. P., Sneha, E., Sasidharan, B., & Rani, S. (2021). The effect of nanoparticle additives on the tribological properties of various lubricating oils. Review, *Materials Today: Proceedings*, 47(15), 4919-4924, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.664>.
150. Thottackkad, M. V., Rajendrakumar, P. K., & Prabhakaran Nair, K. (2014). Experimental studies on the tribological behaviour of engine oil (SAE15W40) with the addition of CuO nanoparticles. *Industrial Lubrication and Tribology*, 66, 289–297
151. Veluri R., Types of Lubricant Additives, 03.02.2022, <https://www.tribonet.org/wiki/lubricant-additives/>
152. Wan Q., Jin Y., Sun P., and Ding Y. (2015) Tribological behavior of a lubricant oil containing boron nitride nanoparticles, *Procedia Engineering* 102, pp. 1038-1045.
153. Wan Q., Jin Y., Sun P., Ding Y. (2014). Rheological and tribological behaviour of lubricating oils containing platelet MoS₂ nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 16: 2386.
154. Wang B., Tang W., Liu X., Huang Z. (2017). Synthesis of ionic liquid decorated multi-walled carbon nanotubes as the favorable water-based lubricant additives. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 123: 680.
155. Wu, Y. Y., Tsui, W. C., & Liu, T. C. (2007). Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives. *Wear*, 262(7-8), 819–825
156. Xiao H., S. Liu (2017) 2D nanomaterials as lubricant additive: A review, *Materials and Design*, 135, pp. 319–332
157. Xue, M., Wang Z., Yuan F., Zhang X., Wei W., Tang H. & Li C. (2017) Preparation of TiO₂/Ti₃C₂T_x hybrid nanocomposites and their tribological properties as base oil lubricant additives, *RSC Adv.*, 7, 4312–4319, DOI: 10.1039/c6ra27653a
158. Yadav A., Singh Y., Negi P. (2021). A review on the characterization of bio based lubricants from vegetable oils and role of nanoparticles as additives, *Materials Today, Proceedings* 46, pp 10313-10517
159. Yıldırım Ç. V., M.Sarıkaya, T. Kıvak, Ş. Şirin, (2019). The effect of addition of hBN nanoparticles to nanofluid-MQL on tool wear patterns, tool life, roughness and temperature in turning of Ni-based Inconel 625. *Tribology International*, 134, 443-456, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.02.027>.
160. Zaimovskaya T. A., Oganosova E., Yu, Kuzmina G. N., Ezhov A. A., Ivanov V. K., Parenago O. P. (2013). Titanium-containing compounds as efficient triboadditives to oils. *Journal of Friction and Wear*, 34: 487–493.
161. Zareh-Desari B., Davoodi B. (2016). Assessing the lubrication performance of vegetable oil-based nano-lubricants for environmentally conscious metal forming processes. *Journal of Cleaner Production* 135: 1198–1209.
162. Zhang S. W. (2013). Green tribology: Fundamentals and future development. *Friction*, 1, 186–194.
163. Zhang X. M., Yang X.P., & Ouyang P. (2014). Research progress in copper-containing micro and nano particles as lubricating additives. *Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry*, 34, 53–56.
164. Zhang Z., Simionesie D., Schaschke C., (2014). Graphite and hybrid nanomaterials as lubricant additives, *Lubricants*, 2 (2) 44–65.
165. Zhang, R., Zhao, J., Pu, J., & Lu, Z. (2018). First-principles investigation on the tribological properties of h-BN bilayer under variable load. *Tribology Letters*, 66 124
166. Zhang, W., Zhou, M., Zhu, H., Tian, Y., Wang, K., Wei, J., Ji, F., Li, X., Li, Z., Zhang, P. (2011). Tribological properties of oleic acid-modified graphene as lubricant oil additives. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(20), paper 205303.

167. Zhou, C., Li, Z., Liu, S., Zhan, T., Lie, W., & Wang, J. (2022) Layered double hydroxides for tribological application: Recent advances and future prospective. *Applied Clay Science*, 221, May, 106466, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106466>
168. Zink, M. D. (2000). Fire resistant hydraulic fluids: shifting definitions and standards, *Proceedings of the 48th National Conference on Fluid Power*, paper 105-8.3
169. *** Approval Standard for Flammability Classification of Industrial Fluids (Class 6930), Factory Mutual Global, January 2002.
170. *** Boron Nitride,
https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride#:~:text=Boron%20nitride%20is%20a%20thermally,a%20similarly%20structured%20carbon%20lattice
171. *** British Coal Specification 570:1981 Fire Resistant Fluids for use in Machinery and Hydraulic Equipment (Safety requirements and physical characteristics only)
172. *** Catalogue, PlasmaChem, 2016
173. *** Council Directive 91/339/EEC, amending for the 11th time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations, Official Journal L 186 , 12/07/1991 P. 0064 – 0065.
174. *** Council Directive 98/37/EC, 22 June 1998, on the approximation of the laws of the Member States relating to machinery, OJ L 207, 23.7.1998.
175. *** Directiva 2014/34/UE A Parlamentului European și a Consiliului din 26 februarie 2014 privind armonizarea legislațiilor statelor membre referitoare la echipamentele și sistemele de protecție destinate utilizării în atmosfere potențial explozive (reformare), (ATEX), Jurnalul Oficial, L 96. P. 309, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0034&from=EN>
176. *** Directiva 92/104/CEE a Consiliului din 3 decembrie 1992 privind cerințele minime pentru îmbunătățirea securității și protecției sănătății lucrătorilor din industria extractivă de suprafață și în subteran [a douăsprezecea directivă specială în sensul articolului 16 alineatul (1) din Directiva 89/391/CEE] (JO L 404, 31.12.1992, p. 10), modificată prin: M1 Directiva 2007/30/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 20 iunie 2007 Jurnalul Oficial L 165, p. 21 27.6.2007, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/PDF/?uri=CELEX:01992L0104-20070627&from=EN>
177. *** Graphene and Boronitrene (White Graphene). physik.uni-saarland.de
178. *** HSE Approved specifications for fire resistance and hygiene of hydraulic fluids for use in machinery and equipment in mines, Reference HSE (M) File L11.6/3, October 1999, <https://www.hse.gov.uk/mining/frfluid.pdf>
179. *** Lubricant Additives and the Environment ATC Document 49 (revision 1), Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe (ATC)
180. *** Infrared, Near Infrared and Raman Spectroscopy, Routine FT-IR Spectrometers (2022). www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html
181. *** Physical Properties of fats and Oils (accessed March 2022)
http://www.dgfett.de/material/physikalische_eigenschaften.pdf
182. *** The directive on dangerous substances, Comisia Europeană, https://ec.europa.eu/environment/archives/dansub/home_en.htm
183. *** US Army Corps of Engineers, Engineering and Design, Lubricants and Hydraulic Fluids, Engineer Manual, 1110-2-1424, Washington, DC, 1999
184. *** ASTM D2783-21 Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Four-Ball Method)
185. *** SR EN ISO 20623:2018 Produse petroliere și produse înrudite. Determinarea proprietăților de extremă presiune și antiuzură ale lubrifianților. Metoda cu patru bile (condiții europene)
186. *** SR EN ISO 20823:2004 Produse petroliere și produse înrudite. Determinarea caracteristicilor de inflamabilitate a fluidelor în contact cu suprafețe calde. Încercarea de inflamabilitate pe metal cald
187. *** ASTM D2783-21 Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Four-Ball Method)