

Uljni nanofluidi s kemijski modificiranim ugljikovim nanocijevima

Gracin, Damjan

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:489747>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Damjan Gracin

ULJNI NANOFUIDI S KEMIJSKI MODIFICIRANIM UGLJIKOVIM NANOCIJEVIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelji rada:

prof.dr.sc. Ante Jukić

doc.dr.sc. Fabio Faraguna (komentor)

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof.dr.sc. Ante Jukić

doc.dr.sc. Fabio Faraguna

prof.dr.sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2019.

*Prije svega zahvaljujem svojoj obitelji koja mi je bila velika podrška tijekom studija.
Zahvaljujem svojem mentoru prof. dr. sc. Anti Jukiću na uloženom trudu, vremenu i
pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Također zahvaljujem doc. dr. sc. Fabiu Faraguni na strpljenju, pomoći i dragocjenom
iskustvu koje sam stekao prilikom eksperimentalnog rada.*

SAŽETAK

ULJNI NANOFUIDI S KEMIJSKI MODIFICIRANIM UGLJIKOVIM NANOCIJEVIMA

Cilj ovog rada je priprava i karakterizacija uljnih nanofluida s oksidiranim i neoksidiranim ugljikovim nanocijevima. Pratila se stabilnost nanofluida kroz određeni vremenski period te odredila toplinska vodljivost i reološka svojstva nanofluida. U tu svrhu pripravljene su suspenzije višestjenčanih ugljikovih nanocijevi (MWCNT) u sintetskom polialfaolefinskom (PAO) baznom ulju uz dodatak polimernih površinski aktivnih tvari (PAT).

U prvoj fazi pripreme koristile su se neoksidirane višestjenčane ugljikove nanocijevi, a u drugoj oksidirane višestjenčane ugljikove nanocijevi. Stabilnost pripremljenih nanofluida određivana je vizualno i pomoću UV-VIS spektrofotometrije. Karakterizacija nanofluida provedena je određivanjem reoloških svojstava, toplinske vodljivosti i površinski aktivnih tvari kromatografijom isključenja po veličini.

Pripravljene nanofluidi pokazuju stabilnost kroz ramjerno dug vremenski period, više od jednog mjeseca. Reološka svojstva nanofluida se ne mijenjaju značajno s povećanjem udjela nanocijevi. Toplinska vodljivost se neznatno smanjuje s povećanjem udjela nanočestica. U nastavku istraživanja istražiti će se maziva svojstva pripremljenih nanofluida.

Ključne riječi: nanofluidi, bazno PAO ulje, ugljikove nanocijevi, stabilnost, reologija, toplinska vodljivost

ABSTRACT

OIL BASED NANOFLUIDS WITH CHEMICALLY MODIFIED CARBON NANOTUBES

The aim of this work is preparation and characterization of oil nanofluids with oxidized and unoxidized carbon nanotubes. The stability of the nanofluid was monitored over a period of time and thermal conductivity and also rheological properties of nanofluids. For this purpose, suspensions of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared in a synthetic polyalphaolefin (PAO) base oil with the addition of polymeric surfactants (PATs).

In the first phase of preparation, unoxidized multi-wall carbon nanotubes were used and in the second oxidized multi-wall carbon nanotubes.

The stability of the prepared nanofluids was determined visually and by using UV-VIS spectrophotometry. The characterization of nanofluids was performed by determining rheological properties, thermal conductivity and surfactants using exclusion chromatography by size.

The prepared nanofluids show stability over a relatively long time period, more than one month. The rheological properties of nanofluids do not change significantly with increasing nanotube fraction. Thermal conductivity decreases slightly with increasing nanoparticle fraction. In the continuation of the research the lubricating properties of the prepared nanofluids will be investigated.

Keywords: nanofluids, PAO base oil, carbon nanotubes, stability, rheology, thermal conductivity

SADRŽAJ

1. TEORIJSKI DIO.....	1
1.1. Nanofluidi.....	1
1.1.1. Upravljanje mikroskalom: mikrofluidni nanofluidi	1
1.1.2. Provođenje topline u makrorazmjeru: toplinski valovi.....	4
1.1.3. Makroskopski modeli provođenja topline.....	6
1.2. Nanodisperzija	6
1.2.1. Mehanizmi opće stabilizacije nanodisperzija.....	7
1.3. Podmazivanje nanofluidima.....	8
1.3.1. Uvod	8
1.3.2. MQL – tehnika mikrokoličinskog podmazivanja	10
1.3.3. MQL tehnika pri upotrebi nanofluida	14
1.3.4. Uloga nanočestica u obradi nanofluidima	14
1.3.5. MQL pomoću nanofluida u različitim procesima obrade.	15
1.3.6. Proces okretanja.	16
1.3.7. Postupak glodanja.....	18
1.3.8. Postupak brušenja	19
1.3.9. Proces bušenja	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO	23
2.1. Materijali.....	23
2.2. Metode.....	23
2.2.1. Homogenizacija ultrazvukom.....	23
2.2.2. Praćenje reoloških svojstava.....	24
2.2.3. Mjerenje toplinske vodljivosti.....	25
2.2.4. Kromatografija isključenjem po veličini	26
2.3. Priprava nanofluida.....	26
3. REZULTATI I RASPRAVA	29
3.1. Homogenizacija ultrazvukom.....	29
3.2. Određivanje stabilnosti nanofluida.....	31
3.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima	31
3.2.2. Određivanje stabilnosti nanofluida s oksidiranim ugljikovim nanocijevima	37
3.3. Određivanje reoloških svojstava	44
3.3.1. Određivanje reoloških svojstava fluida s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima.....	44
3.3.2. Određivanje reoloških svojstava fluida s oksidiranim ugljikovim nanocijevima.....	47
3.4. Mjerenje toplinske vodljivosti.....	51

3.4.1. Mjerenje toplinske vodljivosti fluida s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima	51
3.4.2. Mjerenje toplinske vodljivosti fluida s oksidiranim ugljikovim nanocijevima	52
3.5. Kromatografija isključenjem po veličini	53
3.6. Ispitivanje otpornosti na trošenje	56
4. ZAKLJUČAK	57
5. LITERATURA	58

1. TEORIJSKI DIO

1.1. Nanofluidi

Nanofluidi, tekuće suspenzije nanometarskih čestica, pronalaze brojne primjene u raznim područjima kao što su tekućine za prijenos topline, feromagnetske tekućine, tekućine za čišćenje i deterdženti, biomedicinske tekućine, polimerni nanokompoziti, maziva i građevni blokovi za elektroničke i optoelektroničke uređaje.[1]

Razlog su njihova jedinstvena termička, elektronička, magnetska, vlažna i optička svojstva koja se mogu dobiti inženjeringom strukture i svojstva čestica. Nedavni eksperimenti na nanofluidima pokazali su primjerice dvostruko povećanje toplinske vodljivosti, izrazitu ovisnost toplinske vodljivosti o temperaturi, značajno povećanje koeficijenta prijenosa topline i trostruko povećanje kritičnog toplinskog toka u vrućem prijenosu topline.

Nanofluidi su istraživački izazovi rijetkih potencijala, ali i zastrašujućih poteškoća. Potencijal dolazi iz znanstvenih i praktičnih mogućnosti u mnogim područjima. Teškoća odražava pitanja vezana uz višestruke skale. Nanofluidi imaju barem četiri relevantne skale:

molekulsku skalu, mikroskalu, makroskalu i megaskalu. Molekulsku skalu karakterizira srednji slobodni put između molekularnih sudara, mikroskalu najmanja dimenzija na kojoj se primjenjuje zakon mehanike kontinuuma, makroskalu najmanja dimenzija na kojoj se može definirati skup prosječnih svojstava i megaskalu duljina koja odgovara domeni od interesa (primjeni). Po svojoj prirodi istraživanja i inženjerska praksa u nanofluidima su poboljšanje svojstava tekućinskih makroskala i megaskala kroz manipulaciju mikroskalnom fizikom (strukturama, svojstvima i aktivnostima). Stoga bi se interes trebao usredotočiti na rješavanje pitanja kao što su: 1) kako učinkovito manipulirati mikroskalom, 2) koji su međudnosi između fizike na različitim skalama i kako optimizirati fizikalnu mikroskalu za optimalna svojstva megaskale.

1.1.1. Upravljanje mikroskalom: mikrofluidni nanofluidi

Sposobnost manipulacije mikroskalom uvelike ovisi o tehnikama sinteze nanofluida.

Nanofluidi su sintetizirani ili dvostupanjskim pristupom koji najprije generira nanočestice i zatim ih raspršuje u bazne tekućine ili fizikalnim postupkom u jednom koraku koji istovremeno stvara i raspršuje nanočestice u bazne tekućine. Prednost metode u dva koraka je u tome što je tehnika kondenzacije inertnog plina uvećana do komercijalne proizvodnje nanopraha. Zbog toga i slučaja u kojem se može manipulirati koncentracijom čestica i raspodjelom veličine većina eksperimentalnih istraživanja koristila je dvostupanjsku metodu.

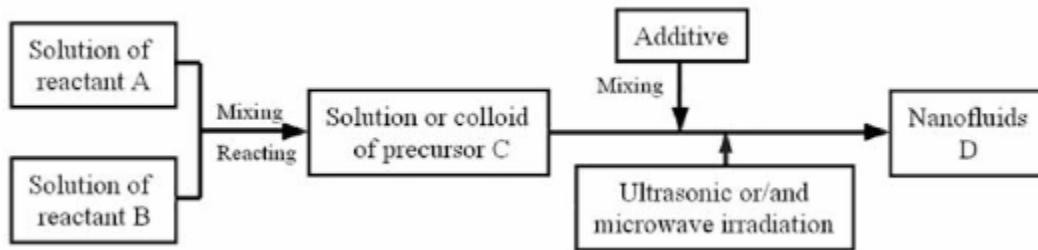
Nedostatak tehnike u dva koraka je aglomeracija čestica tijekom skladištenja i disperzije u baznim tekućinama, što je rezultat njihovog visokog omjera površina-volumen. Takvi aglomerati, u većini slučajeva, negiraju jedinstvena svojstva povezana s nanočesticama i nanofluidima. Promjena pH vrijednosti nanofluida, dodavanje površinski aktivnih tvari ili prikladnog aktivatora površine, ili upotreba ultrazvučnih ili mikrovalnih vibracija korištena je u dvostupanjskoj metodi kako bi se spriječilo aglomeriranje nanočestica. Međutim, tako sintetizirani nanofluidi obično se rijetko održe u homogenom stabilnom stanju više od 24 sata.

Da bi se spriječila oksidacija metalnih čestica, poželjna je jednostupanjska tehnika za sintezu nanofluida koji sadrže čestice metala. Fizička metoda u jednom koraku uključuje isparavanje izvora nanočestica i izravnu kondenzaciju i disperziju u tekuću baznu tekućinu u vakuumskoj komori. Metoda se uspješno koristi za sintezu nanofluida čestica bakra u etilen glikolu s malim nanočesticama bakra (oko 10 nm) i visokim poboljšanjem toplinske vodljivosti (oko 40 % pri koncentraciji čestica od 0,3 %). Druga fizikalna metoda u jednom koraku (potopljeni sustav za sintezu nanočestica; SANSS) također je korišten za sintezu nanofluida čestica TiO_2 u deioniziranoj vodi, CuO čestica u deioniziranoj vodi i Cu čestica u smjesi deionizirane vode i etilen glikola. Sa SANSS, nanofluidi se stvaraju isparavanjem krutog materijala potapljanjem i kondenziranjem u baznu tekućinu u vakuumskoj komori. Iako su te fizikalne metode u jednom koraku sposobne sintetizirati nanofluide s različitim nanostrukturama, teško ih je povećati uglavnom zbog njihove visoke cijene i njihove potrebe za vakuumom.

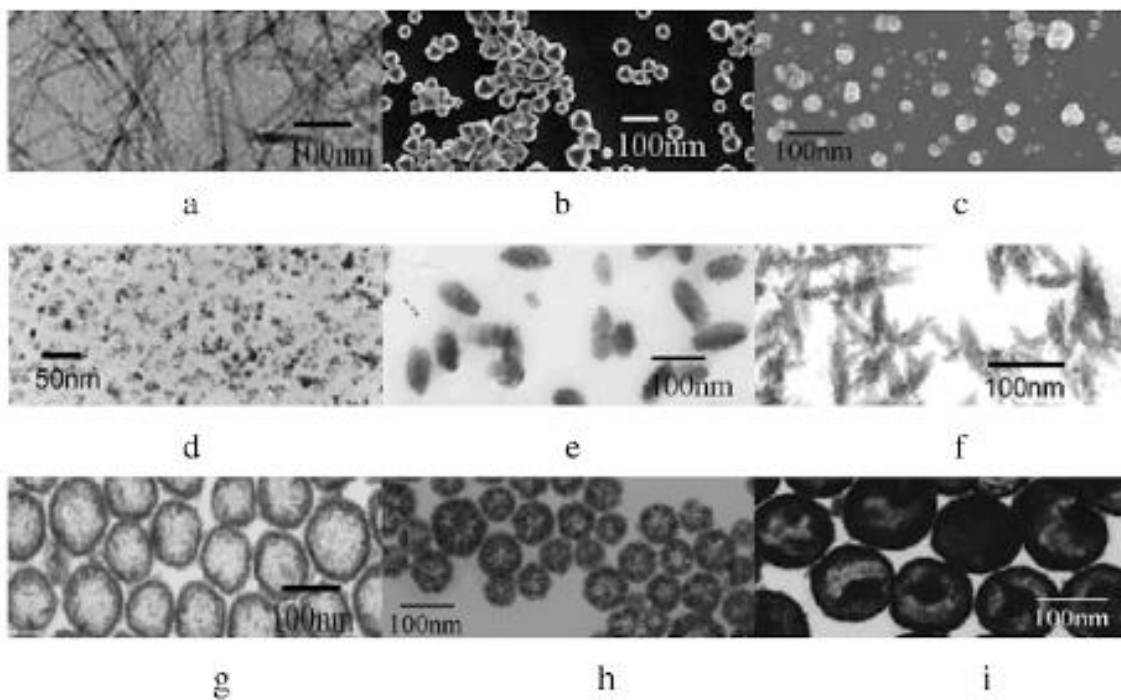
Uz izazov kako učinkovito spriječiti aglomeraciju ili agregiranje nanočestica, ključno pitanje u bilo kojem od ova dva pristupa je nedostatak djelotvornih sredstava za sintezu nanofluida s kontroliranim mikrostrukturama, bilo zbog ograničenja raspoloživih nanočestica u dvostupanjskoj metodi ili ograničenja sustava koji se koristi u fizikalnoj metodi u jednom koraku. U pokušaju da se razviju učinkovitije tehnike, nedavno je razvijena metoda jednostupanjske kemijske otopine. Snaga kemijske otopine za sintezu nanofluida leži u njezinoj sposobnosti da manipulira atomima i molekulama u tekućoj fazi, čime se osigurava snažan arsenal za sintezu nanofluida po mjeri, koristeći pristup odozdo prema gore.

Slika 1 prikazuje dijagram toka metode kemijske otopine (CSM). Reakcija između reagensa A (npr. Cu^{2+}) i B (npr. OH^-) u tekućoj fazi daje otopinu ili koloid koji sadrži prekursor C (npr. $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Zatim se u otopinu / koloid dodaju aditivi (npr. amonijev citrat ili cetiltrimetil amonijev bromid). Konačno, otopina / koloid prekursora C pretvara se u nanofluid D (npr. CuO -čestice-u-vodi) pod ultrazvučnim i/ili mikrovalnim zračenjem.

Prekursor C normalno postoji u obliku otopine ili koloida i općenito nije nanočestica u nanofluidu D. Njegova otopina ili koloid mogu se izravno pretvoriti u potrebne nanofluide uz pomoć aditiva i vanjskih polja, kao što su ultrazvučno i mikrovalno zračenje. I aditivi i vanjska polja se koriste za sprečavanje aglomeracije i rasta nanočestica i time kontroliraju nanofluidne mikrostrukture.



Slika 1. CSM metoda za sintezu nanofluida; dijagram toka



Slika 2. TEM/SEM prikazi određenih nanočestica iz „osušenih“ primjeraka nanofluida sintetiziranih CSM metodom: a) nanovlakna CePO_4 , b) oktahedralne nanočestice Cu_2O , c) N-vinilkaprolaktam polimerne nanočestice, d) sferične nanočestice Fe_3O_4 , e) eliptične nanočestice bakra, f) igličaste nanočestice CuO , g) šuplje nanočestice CuS , h) šuplje i smežurane nanočestice Cu_2O , i) Cu_2O (jezgra)/ CuS (plašt)

Metoda je uspješno primijenjena za proizvodnju devet vrsta nanofluida na sl. 2. Nanofluidi sintetizirani ovom metodom imaju i veće poboljšanje vodljivosti i bolju stabilnost od onih dobivenih drugim metodama. Ova se metoda razlikuje od ostalih i po svojoj upravljivosti. Nanofluidna mikrostruktura se može mijenjati i manipulirati podešavanjem parametara sinteze, kao što su temperatura, kiselost, ultrazvučno i mikrovalno zračenje, vrste i koncentracije reaktanata i aditiva te redosljed dodavanja aditiva u otopinu. Problemi sa CSM-om dolaze uglavnom iz makroskalnih šaržnih reaktora gdje se odvijaju reakcije, kako slijedi. CSM koristi pristup odozdo prema gore za generiranje nanočestica kroz kemijske reakcije u tekućoj fazi, a time i potencijal za manipulaciju atomima i molekulama. Međutim, teškoća u kontroli mikroskale tijekom rada na makroskali je često nepremostiva. Homogenizacija u šaržnom reaktoru makroskale obično se postiže miješanjem. U ovom slučaju fluidna cjelina je razbijena u fragmente kružnim pokretima. Posljednji dio miješanja odvija se na temelju molekularne difuzije.

1.1.2. Provođenje topline u makrorazmjeru: toplinski valovi

U fenomenološkom pristupu za provođenje topline toplinska vodljivost materijala definirana je kao brzina prijenosa topline kroz jediničnu debljinu materijala po jedinici površine po jedinici temperaturne razlike. Toplinska vodljivost stoga odražava sposobnost materijala da provodi toplinu. Visoka vrijednost toplinske vodljivosti podrazumijeva da materijal dobro provodi toplinu, dok niska vrijednost pokazuje da materijal slabo provodi toplinu. Tipično, vrijednost toplinske vodljivosti tekućina je nekoliko redova niža od većine metala ili metalnih oksida (tablica 1). Stoga bi bilo logično povećati provodljivost tekućine korištenjem suspenzije čestica visoko provodljive čvrste tvari u njoj, ideje koja je prvi put predložena prije više od jednog stoljeća. Većina ranih studija, međutim, koristila je suspenzije čestica veličine milimetra ili mikrometra, koje su, iako su pokazale neka obećanja, patile od problema kao što su slaba stabilnost suspenzije i začepljenje kanala. Nanočestice su očiti zamjenski kandidati; proučavajući toplinsku vodljivost nanofluida, zadnje desetljeće je privuklo značajnu pozornost znanstvenika i inženjera.

Relativno intenzivniji naponi uloženi su u određivanje toplinske vodljivosti nanofluida iz eksperimenata, osobito za nanofluide sa sferičnim nanočesticama ili nanocjevčicama. Iako su podaci iz ovih eksperimenata omogućili da se neki trendovi identificiraju, još uvijek nema konsenzusa o učincima nekih parametara kao što su veličina čestica, oblik, distribucija i aditivi u nanofluidima. Također postoje velike razlike i nedosljednosti u prijavljenim podacima o vodljivosti zbog ograničenog razumijevanja precizne prirode provođenja topline

u nanofluidima, slabe karakterizacije mikrostrukture i nedostupnosti nanofluida s različitim mikrostrukturama. U mnogim slučajevima mikrostrukturni parametri nisu mjereni od strane samih znanstvenika, već su uzeti iz nominalnih podataka proizvođača praha. Da bi se ova neslaganja i nedosljednosti pomirili i postavili temelji za bolje i učinkovitije nacрте (dizajn) nanofluida, neophodno je generirati nanofluide različitih mikrostruktura, karakterizirati njihove mikrostrukture najmodernijom instrumentacijom i razviti precizan model provođenja topline za nanofluide.

Tablica 1. Usporedba toplinske vodljivosti za različite materijale

	Materijal	Toplinska vodljivost (W/mK)
	Ugljikove nanocjevčice	200-6000
Tekućine	Etilen-glikol	0,25
	Mineralno ulje	0,13
	Voda	0,6
Metalni oksidi	Glinica	40
	Bakrov oksid	70
	Cinkov oksid	60
Metali	Aluminij	230
	Bakar	385
	Srebro	410

Predloženi mikroskopski razlozi za eksperimentalno pronalaženje značajnog poboljšanja vodljivosti uključuju učinak pomicanja Brownovog gibanja nanočestica, učinak slojevitosti tekućine na granici tekućina-čestica i učinak grozd/nakupina nanočestica. Međutim, kao što je općenito prihvaćeno, nije dostupno nikakvo uvjerljivo objašnjenje. Često se objašnjenje jedne istraživačke skupine suočava s drugima. Nedavno ispitivanje [2] dostupnih eksperimentalnih podataka je čak skloni diskvalificiranju svih tih mikroskopskih razloga. Također postoji nedostatak slaganja između eksperimentalnih rezultata i između teorijskih modela. Činjenica da povećanje vodljivosti dolazi od prisutnosti nanočestica usmjerilo je istraživačke napore gotovo isključivo prema toplinskom transportu na nanoskali. Klasična jednadžba toplinske provodljivosti postavljena je kao makroskalarni model, ali bez odgovarajućeg opravdanja. Toplinska provodljivost je makroskalarna fenomenološka

karakteristika provođenja topline, a mjerenja vodljivosti ne provode se na nanoskali, nego na makroskali.

Stoga se interes ne bi trebao usredotočiti samo na ono što se događa na nanoskali, nego i na to kako prisutnost nanočestica utječe na prijenos topline na makroskali.

U pokušaju da se izolira mehanizam odgovoran za značajno povećanje toplinske vodljivosti, nedavno je iz prvih principa razvijen makroskalni model provođenja topline u nanofluidima. Model je dobiven skaliranjem mikroskalnog modela za provođenje topline u nanočesticama i baznim tekućinama. Pristup za povećavanje volumena je usrednjavanje volumena uz pomoć višestrukih teorema. Mikroskalni model provođenja topline u nanočesticama i baznim tekućinama dolazi iz prvog zakona termodinamike i Fourierova zakona provođenja topline. Rezultati pokazuju da prisutnost nanočestica dovodi do dvofaznog zaostajanja toplinske provodljivosti u nanofluidima na makroskali s potencijalom veće toplinske vodljivosti.

1.1.3. Makroskopski modeli provođenja topline

Dobro je poznat mikroskalarni model za provođenje topline u nanofluidima. Sastoji se od jednadžbe polja i konstitutivne jednadžbe. Jednadžba polja dolazi iz prvog zakona termodinamike. Najčešće korištena konstitutivna jednadžba je Fourierov zakon provođenja topline za odnos između temperaturnog gradijenta T i vektora gustoće toplinskog toka q . Za prijenos u nanofluidima, makrorazina je fenomenološka skala koja je mnogo veća od mikroskale i mnogo manja od duljine sustava. Interes za makroskalu, a ne za mikroskalu, proizlazi iz činjenice da je predviđanje na mikroskali komplicirano zbog složene strukture mikroskale nanofluida, a također i zbog toga što nas obično više zanimaju velike skale transporta za praktične primjene. Postojanje takvog makroskalnog opisa koji je ekvivalentan ponašanju mikroskale zahtijeva dobro odvajanje skala duljine.

1.2. Nanodisperzija

Općenito je prihvaćeno da nanodisperzije krutina / tekućina (nanosuspenzije) i tekuće / tekuće (nanoemulzije) pokrivaju raspon promjera 10-200 nm.[3] Neki autori razmatraju manji raspon promjera 10-50 nm. Dobivena disperzija može biti prozirna, djelomično prozirna ili mutna ovisno o tri glavna faktora, to jest radijusu čestice ili kapljice, razlici u indeksu loma između disperzne faze i disperzijskog medija i volumnog udjela disperzne faze. To se može razumjeti ako se uzme u obzir varijacija intenziteta raspršenja svjetlosti s tim parametrima.

Za male čestice s radijusom manjim od $\lambda / 20$ (gdje je λ valna duljina svjetlosti, odnosno 400-600 nm), intenzitet raspršenja $I(\theta)$ (gdje je θ kut raspršenja) povezan je s početnim intenzitetom $I(0)$ s pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\left[\frac{I(\theta)}{I(0)} \right] = \frac{\pi^2 d_p^6}{4r^2 \lambda^4} \left(\frac{n_{21}^2 - 1}{n_{21}^2 + 2} \right)^2 \quad (1)$$

gdje je d_p promjer čestice, r je udaljenost do detektora, a n_{21} je omjer indeksa loma čestice ili kapljice n_2 u odnosu na indeks n_1 , tj. $n_{21} = n_2 / n_1$.

Jednadžba se odnosi na vrlo razrijeđenu disperziju gdje je udaljenost razdvajanja između čestica toliko velika da se raspršivanje od svake čestice ne rasprši naknadno drugi ili treći put od susjednih čestica, tj. ne postoji višestruko raspršenje.

Jednadžba (1) pokazuje da je relativni intenzitet raspršenja razmjernan šestoj potenciji promjera čestice ili kapljice i kvadratu omjera indeksa loma čestice ili kapljice i medija.

Jasno je da ako je $n_{21} = 1$, tj. indeks loma čestice i onaj medija, onda je $I(\theta) / I(0) = 0$ i cijela nanodisperzija postaje prozirna bez obzira na vrijednost promjera čestice. Međutim, to je rijetko slučaj, a u većini praktičnih sustava $n_{21} > 1$. Na bilo kojem d_p , što je veća vrijednost n_{21} , to je veći relativni intenzitet raspršenja. To jasno pokazuje da se kod nanodisperzija s visokim n_{21} disperzija može pojaviti prozirna ili mutna iako je d_p mali (recimo < 30 nm). Nasuprot tome, nanodisperzija s niskim n_{21} može izgledati prozirna iako je d_p velik (recimo > 50 nm). Jasno je da je relativni intenzitet raspršenog svjetla na danom n_{21} razmjernan d_p^6 i stoga je veća vrijednost d_p manje prozirna.

Drugi faktor koji određuje nedostatak prozirnosti kod mnogih nanodisperzija je volumni udio disperzne faze koji određuje broj čestica ili kapljica po jedinici volumena. Pri velikoj gustoći čestica ili kapljica dolazi do višestrukog raspršivanja i razrijeđena prozirna nanodisperzija može postati prozirna ili mutna kako se koncentracija čestica ili broja kapljica povećava.

1.2.1. Mehanizmi opće stabilizacije nanodisperzija

Postoje općenito dvije metode za stabiliziranje nanodisperzija. Prva metoda ovisi o razdvajanju naboja i stvaranju električnog dvostrukog sloja (električni dvosloj). Budući da mnoge nanodisperzije sadrže površinske skupine koje se mogu disociirati, npr. oksidi koji sadrže OH skupine ili sulfatne skupine koje sadrži lateks, površinski naboj se može proizvesti kao rezultat disocijacije površinskih skupina. Ovaj naboj se kompenzira nejednakom raspodjelom protuiona (suprotnog naboja u odnosu na površinski naboj). Isti mehanizam se

javlja kada se koriste ionski surfaktanti (površinski aktivne tvari) koji se mogu adsorbirati na površinu čestice ili kapljice. Na taj način nastaje dvostruki električni sloj čija ekstenzija (debljina dvostrukog sloja) ovisi o koncentraciji elektrolita i valenciji protu i ko-iona. Kada se čestice približe udaljenosti h koja je manja od dvostruke ekstenzije dvosloja, javlja se jaka odbojnost, posebno kada je elektrolit 1 : 1 (npr. NaCl) niži od 10^{-2} mol dm^{-3} . Ta odbojnost može nadvladati van der Waalsovu privlačnost pri odvajanju srednjih čestica što rezultira energijskom barijerom (maksimalnom) koja sprječava približavanje čestica i stoga je spriječena flokulacija.

Drugi i učinkovitiji mehanizam je korištenje neionskih surfaktanata ili polimera (koji se nazivaju polimerni surfaktant). Te se molekule sastoje od hidrofobnog dijela (kao što je alkilni lanac B s neionskim surfaktantima, ili polistiren ili poli(metil-metakrilat) ili poli(propilen oksid) B lanac za A-B, A-B-A ili BA_n) i hidrofilnog dijela A (kao što je polietilen oksid). Na hidrofobnoj čestici ili uljnoj kapljici u vodenom mediju netopljivi B lanac jako se adsorbira na površini čestice ili kapljice, ostavljajući hidrofilni lanac (koji je jako polaran ili hidrofilan) u vodenom mediju. Površinski aktivni ili polimerni sloj će imati debljinu δ , koja ovisi o broju jedinica etilen oksida u lancu A i njegovoj hidrataciji s molekulama vode. Kada se dvije čestice ili kapljice približe udaljenosti h koja je manja od 2δ , A lanci se mogu preklopiti ili postati komprimirani, što rezultira vrlo jakim odbijanjem kao rezultat dva glavna učinka: (i) nepovoljno miješanje A lanaca kada su u uvjetima dobrog otapala; (ii) nepovoljan gubitak konfiguracione entropije A lanaca uz značajno preklapanje. Kombinacija ova dva učinka naziva se sterička odbojnost, koja, kada se kombinira s van der Waalsovom privlačnim silama, rezultira udaljenostima energije samo s jednim plitkim minimumom. Kada je $h < 2\delta$, energija se vrlo naglo povećava s daljnjim smanjenjem h . Ova metoda stabilizacije učinkovitija je od elektrostatske stabilizacije u dva glavna aspekta:

- 1) odbijanje se još uvijek održava na umjerenoj koncentraciji elektrolita (1 mol dm^{-3} NaCl).
- 2) odbijanje se može održavati na visokim temperaturama (koje u nekim slučajevima prelaze 50°C) uz uvjet da su lanci na tako visokim temperaturama hidrirani.

1.3. Podmazivanje nanofluidima

1.3.1. Uvod

Strojna obrada igra značajnu ulogu u prerađivačkoj industriji današnjice.[4] To je možda najsvestraniji proizvodni proces u kojem se postižu željeni oblik, veličina i završna obrada površine uklanjanjem viška materijala u obliku sitnih komadića. Uređaj koji izravno uklanja višak materijala putem direktnog mehaničkog kontakta poznat je kao rezni alat, a stroj koji

osigurava nužno relativno gibanje između radnog komada i alata za rezanje općenito je poznat kao alatni stroj. To relativno gibanje tijekom strojne obrade uzrokuje veliku plastičnu deformaciju. Tijekom takve plastične deformacije, gotovo 99 % energije koja se dovodi u alatni stroj pretvara se u toplinu. Kada su željezo i drugi materijali visoke čvrstoće obrađeni, temperatura se povećava s brzinom i snaga alata se smanjuje, što dovodi do bržeg habanja i kvara alata. Iako je strojna obrada poželjna pri velikoj brzini zbog dobivanja veće produktivnosti, alat se brže haba, jer visoka temperatura ograničava brzinu rezanja.

Proizvedena toplina mora se stalno hladiti oko zone rezanja, kako bi se radni komad i alat za rezanje držali ispod kontrolirane temperature. Pregrijavanje reznog alata može smanjiti njegovu oštrinu. Korištenje tupog alata rezultira pretjeranom potrošnjom energije i lošom završnom obradom površine. U većini slučajeva je nužno da se odvede toplina koja se stvara na radnom dijelu alata, za dulji radni vijek alata i posljedično poboljšanje završne obrade površine.

Tekućina za rezanje (tekućine za obradu metala – engl. metal working fluids) je konvencionalni izbor u prerađivačkoj industriji kako bi se bavila generiranom toplinom tijekom obrade. Znanstvenici su u svojim istraživačkim radovima uveli nanofluide kao tekućinu za obradu metala kao što je prikazano na slici 3. Također su pregledali razvoj bioloških maziva korištenjem različitih vrsta biljaka i njihovih ulja te njihovih performansi u strojnoj obradi i primijetili su da su te tekućine za obradu metala na biološkoj osnovi značajno smanjile ekološke probleme uzrokovane mineralnim uljima za obradu metala. Procijenili su performanse ionskih tekućina kao maziva u procesu mikromljevenja i primijetili da upotreba visokoviskoznih maziva pruža nešto bolje obrađenu površinu i da dolazi do vrlo niskog isparavanja u usporedbi s konvencionalnim uljima ili drugim vrstama podmazivanja.

Uočili su da korištenje tekućina za obradu metala loše utječe na okoliš i ljudsko zdravlje tijekom njegove uporabe kao i tijekom zbrinjavanja. Zaključili su da treba izbjegavati prekomjernu uporabu tih tekućina. Osim konvencionalnih metoda hlađenja, razvijaju se i nove metode odvodnje topline iz zone rezanja. Pregledane su razne vrste i tehnike hlađenja, kao što su hlađenje poplavlivanjem, kriogeno hlađenje, MQL (tehnika mikrokoličinskog podmazivanja) / NDM (skoro suha strojna obrada), visokotlačne rashladne tekućine, kruta maziva, rashladna sredstva za komprimirani zrak / plin. Također su kritički ocijenjene različite tehnike hlađenja u procesima obrade i ispitan je učinak MQL pomoću maziva na bazi biljnih ulja. Rezultati su pokazali da se MQL tehnika ističe efikasnošću. Iz toga se može zaključiti kako nedavni razvoj nanotehnologije podupire inovacije potrebne za prelazak na

održivu proizvodnju putem razvoja novih proizvoda i integrirane industrijske primjene. Usredotočivši se na razvoj ekološkog postupka zavarivanja premazivanjem gole žice za zavarivanje tankim slojem nano-aluminijevog oksida prije toka obloge, ustanovljeno je da su nano-obložene elektrode smanjile koncentraciju para do 62 % u zoni disanja zavarivača, kad se testira koncentracija u neobloženom dijelu. Napravljen je korak prema zelenoj i čistoj proizvodnji u rezanju metala i identificiranju različitih održivih tehnika u strojnoj obradi metala, tako da proces rezanja postaje troškovno učinkovitiji i prihvatljiviji za okoliš. Posljednjih godina, među različitim tehnikama, istraživači su uglavnom radili na MQL / NDM-u zbog njegove ekološke kvalitete.

Konvencionalna uporaba rashladnih sredstava tijekom obrade stvara nekoliko tehnološko-okolišnih problema. Potpuna eliminacija rashladnih sredstava i konvencionalnih maziva može biti učinkovito rješenje, ali kod većine obrada (osobito s velikom dubinom rezanja), suha obrada se ne može provesti jer skraćuje vijek trajanja alata.

U takvom slučaju, gdje suha obrada nije niti moguća niti ekonomična, tehnika MQL / NDM je najlogičnije rješenje. Ta metoda pomaže u raspršivanju tekućine za rezanje preko komada za obradu na optimalan način. Istraženi su učinci suhe obrade i NDM-a na AISI D2 čeliku koristeći ekološko biljno ulje kao mazivo i zaključeno je da NDM, pruža za okoliš prihvatljiviju i čistiju proizvodnju i također da može pomoći u poboljšanju poželjnih karakteristika obradljivosti do određene razine. 2014. godine razvijen je model trenja kao funkcija brzine rezanja i pomaka alata pri obradi s MQL i pri tome je zaključeno da je MQL tehnika bolja opcija od mokre strojne obrade ako se obrada mora provoditi pri većim brzinama i brzinama dovođenja sirovine. Osim toga MQL pomaže u smanjenju trenja na sučelju radnog komada.

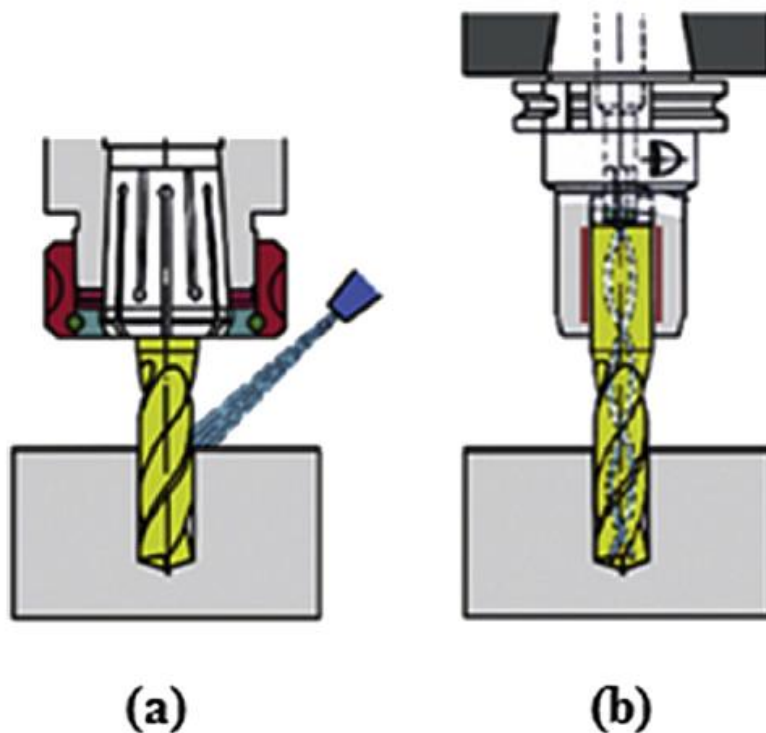
Mnogi su istraživači izvijestili o brojnim istraživanjima na temu učinka različitih tehnika hlađenja pomoću konvencionalnih maziva u različitim procesima obrade. Međutim, ne postoji sveobuhvatna literatura o učincima MQL / NDM-a uz primjenu uobičajenih rashladnih sredstava i tekućine poboljšane s nanočesticama.

1.3.2. MQL – tehnika mikrokoličinskog podmazivanja

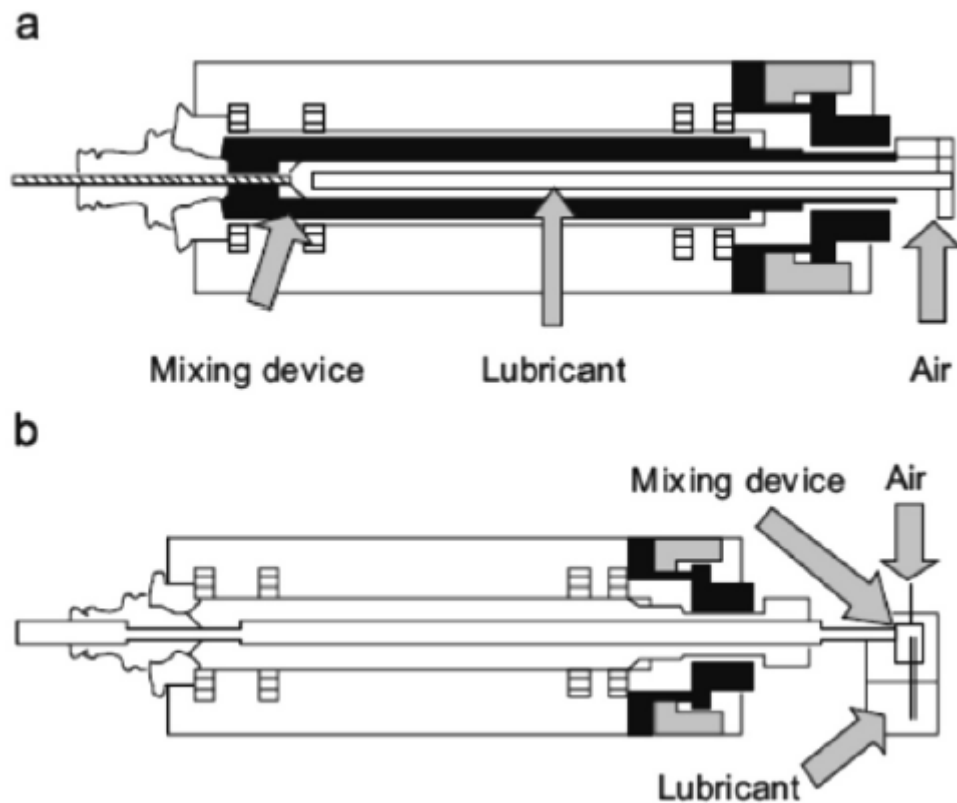
U MQL / NDM tehnici, vrlo mala količina maziva / rashladnog sredstva miješa se sa zrakom u aerosol, koji se raspršuje pod visokim tlakom u zoni rezanja pomoću mlaznice. Ovaj se sustav sastoji od raspršivača, spremnika tekućine za rezanje, mlaznica za pražnjenje, itd. Raspršivač radi kao izbacivač u kojem se za raspršivanje rashladnog sredstva koristi zrak pod

visokim tlakom. Raspršeno rashladno sredstvo se zatim putem zraka isporučuje u zonu obrade pri niskom tlaku u sustavu raspodjele. Zbog učinka Venturijevog efekta u komori za miješanje, djelomični vakuum usisava tekućinu za rezanje te se održava stalni hidraulički tlak. Prolaskom kroz komoru za miješanje zrak raspršuje struju rashladnog sredstva u čestice mikronske veličine. Kad se aerosol raspršuje u zonu rezanja kao magla, djeluje kao rashladno sredstvo i kao mazivo te prodire duboko u sučelje radnog komada.

Prema načinu isporuke tekućine za rezanje u zonu za rezanje, MQL tehnika se može svrstati u dvije kategorije: vanjsku dostavu i unutarnju dostavu. Osnovna razlika između ove dvije prikazana je na slici 3. U vanjskom sustavu za isporuku aerosol pripravljen u atomizeru se dostavlja u zonu rezanja mlaznicom postavljenom izvana na alatnom stroju, kao što je prikazano na slici 3 (a), dok se u internom sustavu isporuke, mazivo i zrak miješaju unutar mlaznice i raspršuju u zoni rezanja preko kanala ugrađenog u rezni alat kao što je prikazano na slici 3 (b). Ove dvije tehnike nazivaju se vanjskim dotokom i unutarnjim dotokom MQL sustava, kao što je prikazano na slici 4 (a) i (b). Unutarnji dotok MQL sustava ima neke prednosti u odnosu na vanjski dotok. Mlaz isporučen u zoni rezanja je aerosol pod visokim tlakom, u kojem tekućina za rezanje djeluje kao mazivo, dok zrak pod tlakom provodi hlađenje.



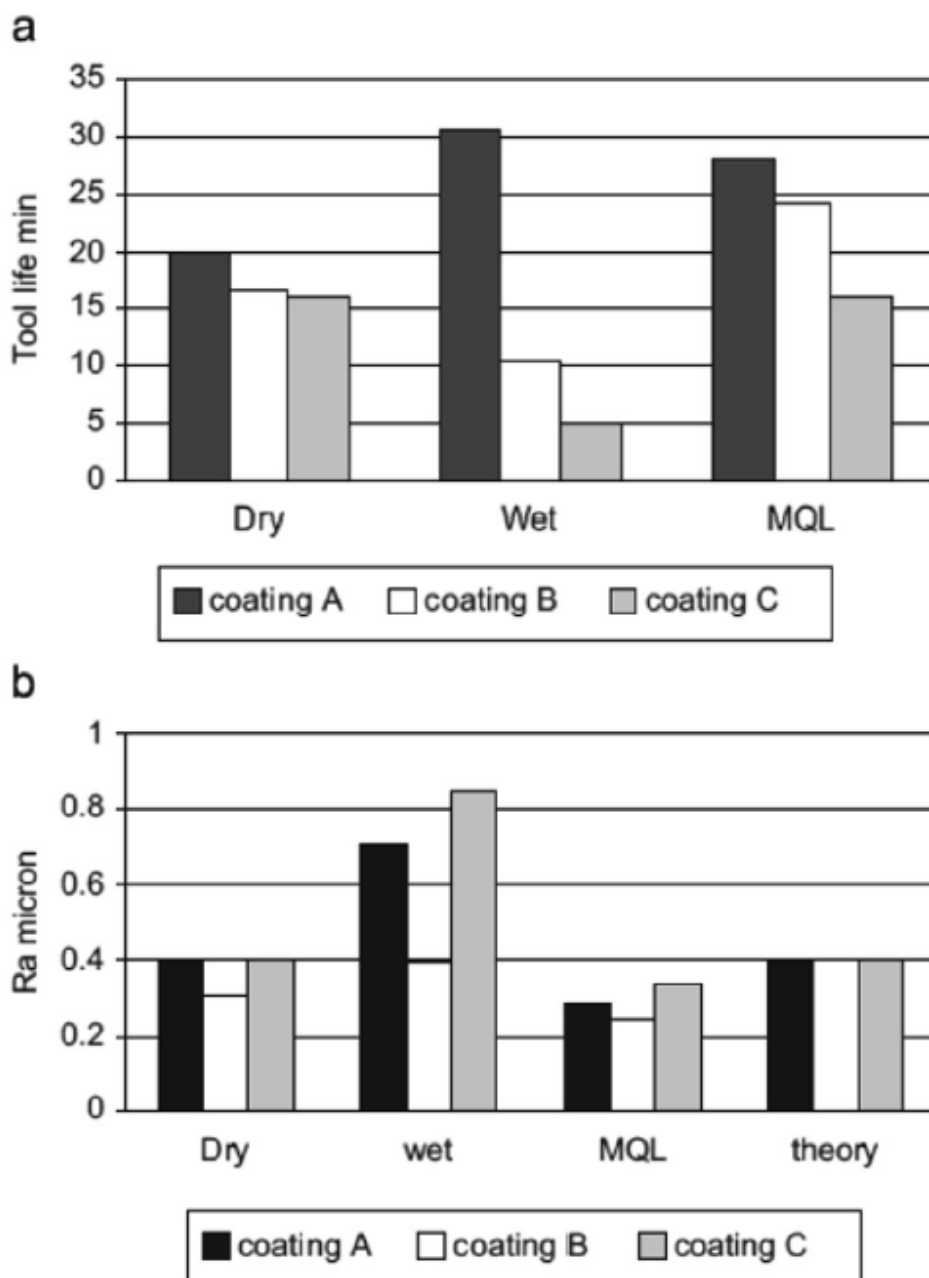
Slika 3. Vanjski i unutarnji sustav dotoka



Slika 4, Različite vrste dotoka MQL: a) unutarnji i b) vanjski

Kamata i Obikawa (2007) [5] su eksperimentalno istražili visoku brzinu okretanja pri obradi Inconel-718 (superlegura na bazi nikla) s različitim obloženim alatima koristeći tehniku MQL i usporedili su suhu, mokru i MQL tehniku s obzirom na vijek trajanja alata i obrađene površine kako je prikazano na slici 5 (a) i (b). Površinska obrada i vijek trajanja alata postignuti pomoću MQL-a su bolji od one u mokroj i suhoj obradi pri različitim alatima za rezanje.

Šimunović i sur. (2015) [6] su istraživali utjecaj četiri ulazne varijable (metoda hlađenja / podmazivanja, dubina reza, broj okretaja i brzina medija) i ustanovili bolju kvalitetu (smanjenje čestica na rubovima alata, vibracija i smanjenje hrapavosti površine) u odnosu na metodu poplavlivanja.



Slika 5. Vijek trajanja alata i površinska obrada kod suhe, mokre i MQL strojne obrade za tri različita obložena alata

Tijekom istraživanja Hadad i Sadeghi (2013) [7] su primijetili da MQL poboljšava performanse obrade i ima fleksibilnost procesnih parametara, kao što su položaj i orijentacija mlaznice.

Shokoohi i sur. (2015) [8] su pokušali istražiti primjenjivost nove tehnike hlađenja - kombinirani način hlađenja (CCM), tj. prethodno hlađenje radnog komada integrirano s razvijenom tekućinom za obradu metala na kojoj je primjenjena MQL metoda i uočili veliko

poboljšanje u pogledu strojne obrade te zdravstvenih i ekoloških problema.

Nadalje, Li i Lin (2012) [9] su primijetili kako MQL značajno smanjuje hrapavost površine, poboljšava vijek trajanja alata i stvaranje naslaga u blizini mikromljevenja.

Kishawy i sur. (2005) [10] istraživali su učinak MQL hlađenja i primijetili da je MQL pokazao rezultate usporedive s mokrom obradom površine u pogledu hrapavosti, trošenja alata i sile rezanja.

Heinemann i sur. (2006) [11] su istraživanjem ustanovili da se poboljšanje životnog vijeka alata za rezanje može ostvariti kontinuiranom primjenom MQL-a u bušenju.

Štoviše, Li i Lin (2012) uočili su značajno smanjenje hrapavosti površine kao i značajno poboljšanje trajnosti alata s MQL u mikromljevenju. Stoga, MQL može reducirati i opasnost za okoliš i troškove proizvodnje.

1.3.3. MQL tehnika pri upotrebi nanofluida

Dodavanje metalnih nanočestica u konvencionalni fluid za rezanje značajno povećava toplinsku vodljivost odnosno mogućnosti hlađenja. Zbog njegove ekspanzivnosti nanofluid nije preporučljivo koristiti kao tekućinu za obradu metala u mokroj obradi. Međutim, njegova primjena s MQL tehnikom čini ga održivom alternativom za mokru obradu. Uloga nanočestica u podmazivanju uljnim nanofluidima se i dalje istražuje. Nadalje, ovaj odjeljak sustavno razmatra uporabu nanofluida kao tekućine za rezanje i utjecaj na parametre strojne obrade u različitim procesima obrade, kao što su tokarenje, brušenje, glodanje, bušenje itd. pomoću MQL tehnika.

1.3.4. Uloga nanočestica u obradi nanofluidima

Mnogi istraživači izvijestili su o primjetnom smanjenju trenja i povećanju nosivosti dijelova izloženih trenju dodavanjem nanočestica u konvencionalnu tekućinu.

Sharma i sur. (2015) [12] otkrili su da su nanofluidi pokazali bolja tribološka i termofizička svojstva u odnosu na baznu tekućinu i smanjili potrebnu silu za rezanje, hrapavost površine, temperaturu zone rezanja i trošenje alata.

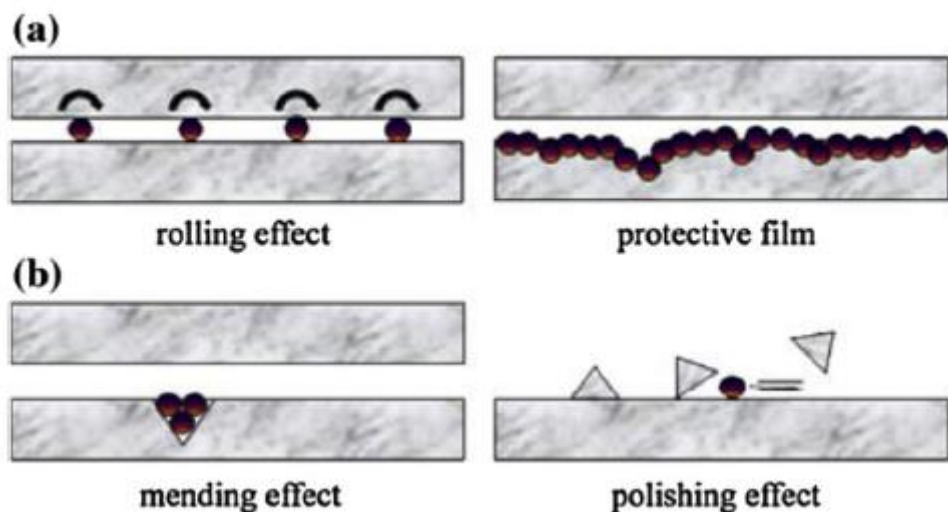
Tiwari i sur. (2012) [13] uočili su da povećanje koncentracije nanočestica povećava toplinsku vodljivost, viskoznost i gustoću fluida, koja je zauzvrat povećala ekstrakciju topline iz zone rezanja i smanjenje temperature zone rezanja. Razmatrani su različiti mehanizmi, kako bi se objasnilo povećanje mazivosti nanofluida, uključujući učinak kugličnih ležajeva (Rapoport i

sur., 2002) [14], formiranje tribo-filma (Hu et al., 2002) [15], učinak poliranja (Tao et al., 1996) [16].

Nadalje, Lee i sur. (2009) [17] istražili su dva učinka: (a) efekt poboljšanja površine, tj. popravak - poliranje nanofluidom, i, (b) izravni učinak, tj. klizanje / valjanje / prevlačenje, primarno odgovorno za poboljšane performanse obrade.

Peng i sur. (2009) [18] utvrdili su četiri mehanizma smanjenja trošenja i trenja umiješavanjem nanočestica u uobičajenu tekućinu za rezanje.

To su 1) Sferičnost nanočestica koje se češće kotrljaju između dvije površine i pretvaraju klizno trenje u kombinaciju kotrljanja i klizanja; 2) Nanočestice imaju tendenciju interakcije s površinama pod trenjem, kako bi razvile površinski zaštitni film; 3) Nanočestice su nanošene na kontaktnu površinu, kako bi se stvorio fizički tribo-film koji kompenzira gubitak mase, poznat kao "popravak posljedica"; 4) Koncentracija kompresijskog naprezanja zbog visokog kontaktnog tlaka može se smanjiti brojnim nanočesticama koje jednoliko nose tlačnu silu. Slika 16 prikazuje moguće mehanizme podmazivanja primjenom nanofluida između dvije tarne površine.



Slika 6. Mehanizmi podmazivanja pri upotrebi nanofluida u strojnoj obradi

1.3.5. MQL pomoću nanofluida u različitim procesima obrade

Smanjenje hrapavosti površine, trošenja alata, sile rezanja i temperature rezanja je uspješno postignuto korištenjem konvencionalnih mineralnih i biljnih ulja kao reznih tekućina u različitim procesima obrade s MQL tehnikom. Rezultat je bio bolji u usporedbi s poplavnim i suhim uvjetima obrade. MQL je jedan takav postupak, u kojem se koristi vrlo mala količina

tekućine za rezanje. MQL se može koristiti umjesto poplavnog podmazivanja, kako bi se smanjila uporaba tekućine za rezanje i olakšala strojna obrada. Osim toga cijena nanofluida je previsoka u usporedbi s uobičajenim tekućinama za obradu metala. MQL je preferirana tehnika za prskanje maziva poboljšanih s nanočesticama u zoni rezanja. Tablica 2 prikazuje parametre obrade i način napajanja nanofluidom u različitim procesima obrade.

Tablica 2. Pregled primjene nanofluida tijekom različitih procesa strojne obrade

References	Types of nanoparticle(s)	Nanoparticle size (nm)	Base fluid	Machining process
Park et al. (2011)	xGnP	10	Vegetable oil	Milling
Sarhan et al. (2012)	SiO ₂	5–15	ECOCUT SSN 322 mineral oil	Milling
Sayuti et al. (2013a)	Carbon onions	5–20	Alumicut oil	Milling
Rahmati et al. (2013)	MoS ₂	20–60	ECOCUT HSG 905S oil	Milling
Sayuti et al. (2013b)	SiO ₂	5–15	ECOCUT SSN 322 oil	Milling
Sayuti et al. (2013c)	SiO ₂	5–15	ECOCUT SSN 322 oil	Milling
Rahmati et al. (2014)	MoS ₂	20–60	ECOCUT HSG 905S oil	Milling
Shen et al. (2008a)	MoS ₂	<100	Paraffin oil, CANMIST oil & Soybean oil	Grinding
Shen et al. (2008b)	Al ₂ O ₃	40	Deionized water	Grinding
	ND	100 & 200		
Alberts et al. (2009)	xGnP™	5–10	IPA, TRIM SC200	Grinding
Lee et al. (2010)	ND	30 & 150	Paraffin oil	Grinding
Prabhu and Vinayagam (2010)	MWCNT	10–20	SAE-20W40 oil	Grinding
Lee et al. (2012)	ND	30 & 150 of each	Paraffin oil	Grinding
	Al ₂ O ₃			
Setti et al. (2012)	Al ₂ O ₃	40	Water	Grinding
Kalita et al. (2012a)	MoS ₂	<100	Paraffin oil & soybean oil	Grinding
Kalita et al. (2012b)	MoS ₂	40–70	Paraffin oil	Grinding
Prabhu and Vinayagam (2012)	CNT	10–20	SAE-20W40 oil	Grinding
Mao et al. (2012b)	Al ₂ O ₃	40	Deionized water	Grinding
Mao et al. (2013a)	Al ₂ O ₃	60	Deionized water	Grinding
Mao et al. (2013b)	Al ₂ O ₃	40 & 80	Deionized water	Grinding
	MoS ₂	70	Canola oil	
Nam et al. (2011)	ND	30	Paraffin oil & vegetable oil	Drilling
Krishna et al. (2010)	Nanoboric acid	50	SAE-40 oil & coconut oil	Turning
Rao and Satyanarayana (2011)	CNT	*	*	Turning
Yan et al. (2011)	MoS ₂	1000	Grease	Turning
	GF	150		
	Cu	200		
	CuO	48		
	Al ₂ O ₃	*	Servo-Cut-S	Turning
Khandekar et al. (2012)	Al ₂ O ₃	*	Servo-Cut-S	Turning
Prasad and Srikant (2013)	Nanographite	80	Water soluble oil	Turning
Sayuti et al. (2014)	SiO ₂	5–15	Mineral oil	Turning

*Not mentioned.

1.3.6. Proces okretanja

Amrita i sur. (2014) [19] istražili su i ocijenili uspješnost nanostrukturne tekućine za rezanje u okretanju i otkrili da je upotreba MQL-a poboljšala performanse tekućine za rezanje u usporedbi s konvencionalnom poplavnim obradom smanjenjem površinske hrapavosti (30 %), sile rezanja (54 %), temperature rezanja (25 %) i trošenja alata (71 %). Osim toga poboljšala je morfologiju komada. Površinska hrapavost postignuta različitim obradom prikazana je na slici 7, a habanje alata prikazano na slici 8.

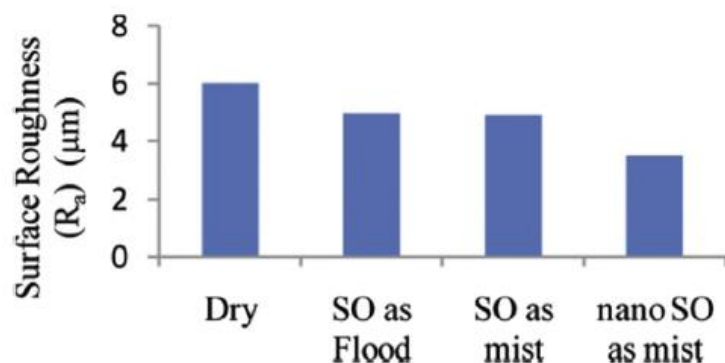
Rao i Satyanarayana (2011) [20] izvršili su pokuse za procjenu trošenja alata i temperature rezanja tijekom okretanja s nanotekućinom temeljenom na CNT-u koristeći MQL. Povećanje koncentracije CNT smanjuje nodalne temperature, ali značajno smanjenje je ograničeno samo do udjela od 2 % CNT-a.

Sharma i sur. (2015) [21] istražili su utjecaj nanofluida na okretanje AISI D2 pomoću MQL-a i otkrili da je nanofluid smanjio silu rezanja i hrapavost površine.

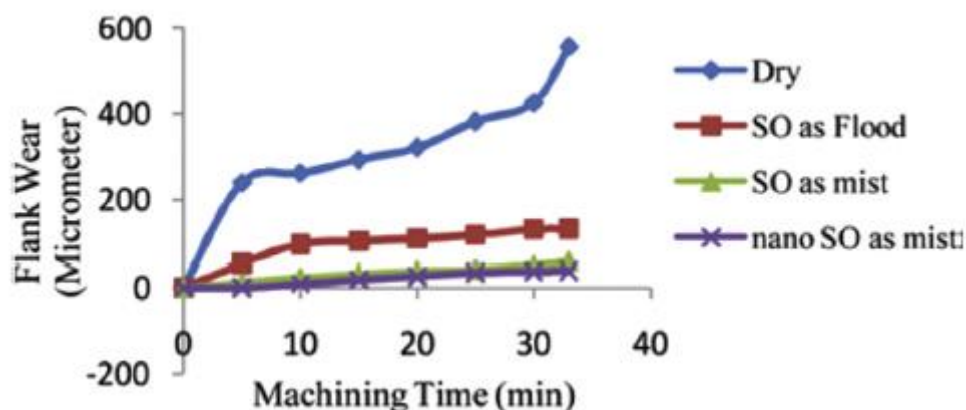
Prasad i Srikant (2013) [22] uočili su značajno smanjenje sila rezanja i hrapavosti površine s povećanjem koncentracije nano-grafita tijekom AISI 1040 okretanja s MQL.

Sayuti i sur. (2014) [23] istražili su učinke SiO₂ nanofluida u okretanju kaljenog čelika AISI 4140 pomoću MQL. On može postići najbolju kvalitetu površine s 0,5 % masenim udjelom SiO₂, kutom usmjerenja mlaznice od 60° i uz mali tlak. Minimalna istrošenost alata može se uočiti pri koncentraciji od 0,5 masenog udjela SiO₂, kutom usmjerenja mlaznice od 60° i tlakom zraka od 2 bara. Tijekom velike brzine okretanja AISI čelika pomoću nanofluida (1 vol. % MWCNT i 3 vol. % aluminijevog oksida) s dvostrukim mlaznim sustavom podmazivanja (SQL) postignuto je značajno smanjenje specifične energije i sile rezanja (Roy i Ghosh, 2013) [24].

Nadalje, Saravanakumar i sur. (2014) [25] analizirali su disperziju tekućine za rezanje poboljšane nanočesticama srebra i utvrdili da su sile rezanja smanjene do 8,8 %, a površinska hrapavost do 7,5 % upotrebom nanofluida s MQL tehnikom.



Slika 7. Površinska hrapavost pod suhim podmazivanjem, mokrim, uljem (SO), i MQL pro obradi rezanja okretanjem.



Slika 8. Promjena trošenja bokova alata s vremenom obrade

1.3.7. Postupak glodanja

Park i sur. (2011) [26] procijenili su učinak nanotekućine za rezanje tijekom MQL glodanja i primijetili bolje performanse, posebno za usitnjavanje, na oštrici i središnjem dijelu.

Nadalje, Sarhan i sur. (2012) [27] mogli su uočiti smanjenu potrošnju energije i maziva korištenjem nanofluida na bazi SiO_2 tijekom mljevenja na vertikalnoj glodalici. Osim toga primijetili su izvanredno smanjenje specifičnih energijskih potreba i snage pri upotrebi nanofluida u usporedbi s običnim mineralnim uljem. Smanjenje od 21,99 % u reznoj sili i 46,32 % u površinskoj hrapavosti postiže se uporabom nanofluida obogaćenog karbonskim “lukom” u usporedbi s onim dobivenim uporabom konvencionalne tekućine za rezanje kod mljevenja radnog komada od duraluminija za svemirsku industriju na vertikalnoj glodalici (Sayuti et al., 2013a) [28].

Rahmati i sur. (2013) [29] uočili su poboljšanje u kvaliteti obrađene površine uporabom nanofluida na bazi MoS_2 zbog djelovanja valjanja, poliranja i punjenja nanočestica MoS_2 u zoni obrade.

Sayuti i sur. (2013b) [30] dobili su najnižu temperaturu rezanja pri višem tlaku zraka, najnižoj koncentraciji nanočestica i kutu orijentacije mlaznica od 15° , dok se najbolja kvaliteta površine može generirati sa zračnom strujom od 2 bara, višom koncentracijom nanočestica i kutom orijentacije mlaznica od 30° .

Nadalje, Rahmati i sur. (2014) [31] su zabilježili minimalnu temperaturu rezanja s tlakom struje zraka od 4 bara, 0,5 % masenim udjelom nanočestica u uobičajenom mineralnom ulju i kutu usmjerenja mlaznice od 30° . Najbolja kvaliteta površine može se generirati s tlakom zraka od 4 bara, 0,5 % masenim udjelom nanočestica u uobičajenom ulju i kutom usmjerenja mlaznica od 60° .

Nam i sur. (2015) [32] optimizirali su ekološki proces mikro-bušenja s minimalnom količinom nanofluida za podmazivanje metodologijom površine odgovora i genetskim algoritmom. Najiha i sur. (2016) [33] istražili su učinke reznih parametara kod mehanizama trošenja u završnom glodanju aluminijske legure AA6061 s MQL uvjetima pomoću TiO_2 nanofluida na vodenoj bazi i zabilježen je napredak u smislu integriteta ruba, tj. fraktura rubova uočena je u vrlo malom broju slučajeva, osobito s većom dubinom obrade. Hadi i Atefi (2015) [34] istraživali su učinak MQL-a s nanočesticama $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u završnim procesima mljevenja AISI D3 čeličnog radnog materijala i također analizirali učinke parametara obrade kod hrapavosti površine raspršivanjem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanočestica u biljno ulje s volumnim udjelom 2 %. Utvrdili su da se hrapavost površine smanjila za oko $0,5 \mu\text{m}$ i poboljšala oko 25 % u odnosu na čisti MQL.

Ooi i sur. (2015) [35] istraživali su nove primjene nanosuspendiranih čestica za podmazivanje kod precizne strojne obrade aluminijske legure u zrakoplovnoj industriji i otkrili da se pomoću nanočestica SiO_2 u obradi ulja pri visokotlačnoj struji zraka smanjuje sila rezanja, poboljšava hrapavost površine i povećava temperatura rezanja.

1.3.8. Postupak brušenja

Shen i sur. (2008a) [36] istražili su učinak nanočestica MoS_2 u tekućini za rezanje pod MQL-om kao i mokru strojnu obradu i uspoređivali dobivene performanse s rezultatima kod uporabe uobičajenih ulja (CANMIST, sojino i parafinsko ulje) pri poplavljenom hlađenju. Postignuto je poboljšanje od 15 %, 35 % i 46 % u vijeku trajanja kotača za mljevenje i zamjetno smanjenje od 9 %, 21 % i 27 % kod sile za brušenje dodavanjem MoS_2 nanočestica u sojino ulje, parafinsko ulje i CANMIST ulje. Nadalje, zabilježen je G-omjer s visokom koncentracijom MoS_2 nanočestica upotrebom MQL, kao što je prikazano na slici 9.

Kalita i sur. (2012a) [37] istraživali su učinak uljnih nanofluida na specifičnu potrošnju energije i koeficijent trenja kod MQL brušenja. Korištenjem nanofluida postiglo se poboljšanje od 50 % u G-omjeru kod brusnog kotača, smanjenje potrošnje energije za 53 % kao i najmanji koeficijent trenja od 0,22 (sl. 10).

Nadalje, Lee i sur. (2010) [38] su postigli smanjenje površinske hrapavosti od 64 % uz okolišno prihvatljive ND nanočestice (veličina 30 nm) na bazi tekućine za rezanje u odnosu na suho mljevenje. Korištenjem 4% -tnog nanofluida na bazi Al_2O_3 s MQL-om može se postići najveći G-omjer brusnog prstena, dok se najbolja površinska obrada može postići poplavljenim hlađenjem, kao što je prikazano na slici 11. Osim toga, niža sila brušenja, veća

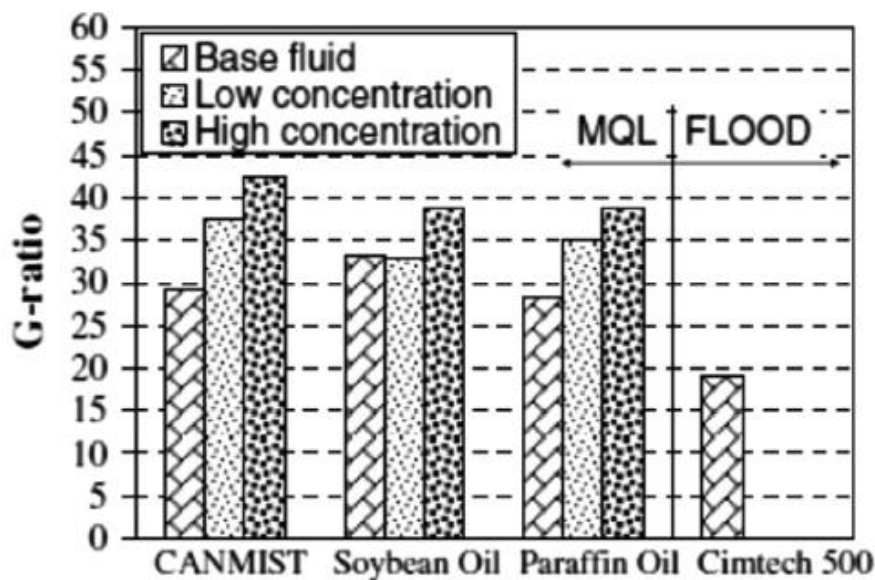
kvaliteta površine i bolji G-omjer mogu se postići zbog formiranja sloja supenzije na sučelju komada (Shen et al., 2008b) [39].

Lee i sur. (2012) [40] primijetili su da su manje veličine nanočestica pomiješane s konvencionalnom tekućinom za rezanje imale bolju površinsku kvalitetu koristeći MQL tehniku.

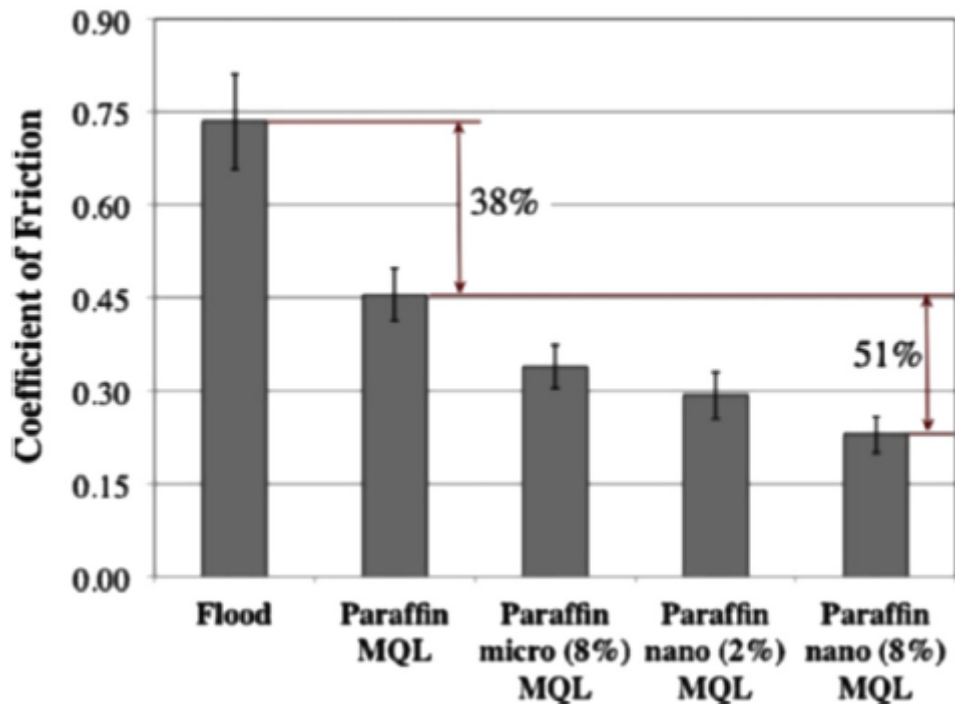
Nadalje, Kalita i sur. (2012b) [41] raspravljali su o mehanizmu nanofluidnog ometanja u MQL brušenju i njegovom učinku na specifičnu energiju, površinsku temperaturu, omjer trošenja i sile kotača i pronašli da upotreba nanofluida smanjuje trošenje abrazivnih kotača 48 do 55 %, omjer sile i specifične energije za 45-50 %.

Osim toga Prabhu i Vinayagam (2010) [42] su otkrili da je mazivo temeljeno na CNT-u smanjilo mikropukotine na obrađenoj površini i također imalo bolju površinsku obradu u usporedbi s mljevenjem s konvencionalnom tekućinom za rezanje.

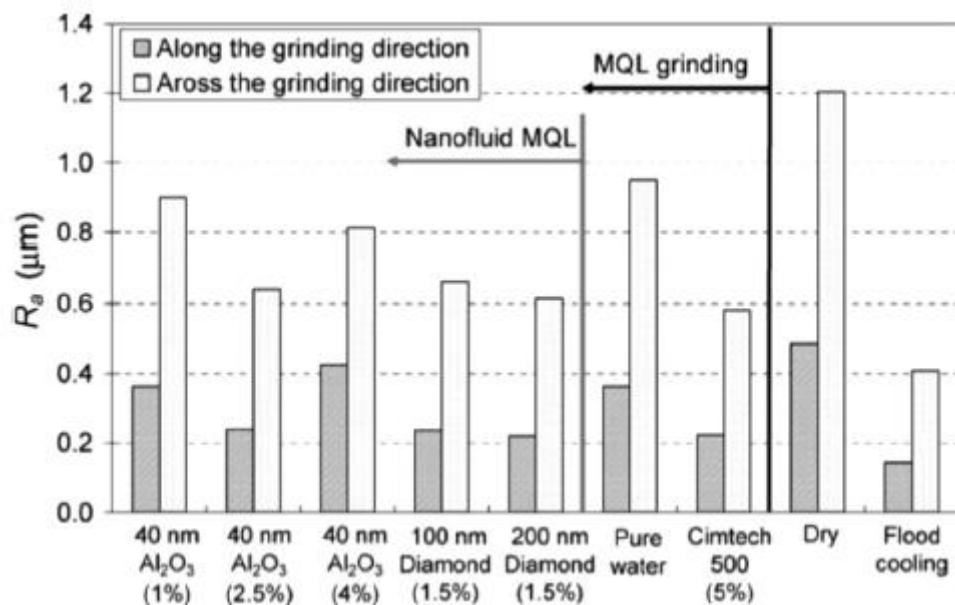
Zhang i sur. (2015) [43] ocijenili su učinkovitost nanočestica MoS₂ u mlaznom MQL brušenju s različitim vrstama biljnog ulja kao baznog ulja i otkrili da palmino ulje nanofluida s dodatkom MoS₂ nanočestica ima najbolje svojstvo podmazivanja pri mlaznom brušenju zbog visoko zasićenih masnih kiselina i svojstva visokog formiranja filma karboksilne skupine u palminom ulju.



Slika 9. G-omjer za različita maziva kod poplavnog i MQL hlađenja



Slika 10. Koeficijent trenja kod poplavnog, MQL i MQL-nanofluidnog mljevenja



Slika 11. Površinska hrapavost kod suhog, mokrog i MQL mljevenja

1.3.9. Proces bušenja

Nam i sur. (2011) [44] istraživali su učinak umješavanja ND čestica u parafinsko ulje i biljno ulje pomoću MQL tijekom mikro-bušenja aluminija. Samo 87 rupa se moglo izbušiti prije kvara bušilice kad je komprimirani zrak korišten kao mazivo. Međutim, bušilica se nije

pokvarila čak niti nakon 150 bušenja, kad se koristilo MQL hlađenje s baznim uljima, tj. parafinskim i biljnim uljem. Osim toga, kod podmazivanja komprimiranim zrakom nastale su rupe loše kvalitete zbog ostataka komadića unutar izbušenih rupa i formiranja oštrica oko perifernih rubova izbušenih rupa. Međutim, zbog učinka kugličnog ležaja kod nanočestica prisutnih u nanofluidu, sprej nanofluida s MQL isprao je oštrice i komadiće iz rupa, dakle napravio je kvalitetnije rupe.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada opisani su materijali i metode korišteni prilikom pripreve i karakterizacije uljnih nanofluida s oksidiranim i neoksidiranim ugljikovim nanocijevima. Cilj eksperimenata je bio pratiti stabilnost nanofluida kroz određeni vremenski period te odrediti toplinsku vodljivost i reološka svojstva nanofluida.

2.1. Materijali

Za pripravu nanofluida korišteni su sljedeći materijali:

- Bazni fluid – sintetsko polialfaolefinsko (PAO) bazno ulje:
Durasyn 164 PAO 4; η (100 °C) = 3,9 mm²/s, η (40 °C) = 17,2 mm²/s, $\rho = 0,820$ g/cm³,

Ugljikove nanocijevi (TimesNano):

1. MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes) - višestjenčane ugljikove nanocijevi/čistoća > 90 mas. % / duljina 10-20 μ m / vanjski promjer > 50 nm
 2. MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes) - višestjenčane ugljikove nanocijevi/čistoća > 95 mas. % / duljina 10-20 μ m / vanjski promjer > 50 nm
- Površinski aktivne tvari:
K8 – polimerni aditiv na osnovi metakrilata, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
K10 – polimerni aditiv na osnovi metakrilata, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

2.2. Metode

2.2.1. Homogenizacija ultrazvukom

Priprava nanofluida prvenstveno uključuje homogenizaciju čestica u baznom fluidu. Uzorci nanofluida su podvrgnuti ultrazvučnom homogeniziranju na uređaju Sonopuls HD 3400 (Slika 2.2.1.), prilikom kojeg su praćeni energija i temperatura. Ovaj uređaj radi na frekvenciji od 20 kHz u rasponu snage 60-300 W. Korištena je snaga od 200 W u kontinuiranom trajanju od 5 minuta te se bilježila predana energija do 60 kJ.



Slika 2.2.1. Ultrazvučni homogenizator Sonopuls HD 3400

2.2.2. Praćenje reoloških svojstava

Nakon što su nanofluidi homogenizirani, ispitala su se njihova reološka svojstva pomoću reometra Anton Paar RheolabQC (slika 2.2.2.).

Reologija je dio fizike koji se bavi tečenjem materije, tj. njezinim deformacijama koje se pod djelovanjem napreznja s vremenom bez prestanka povećavaju. Obuhvaća studij strujanja viskoznih tekućina, a i deformacije koloida koje u mnogome odstupaju od klasičnih zakona hidrodinamike i elastodinamike (plastičnost, tiksotropija itd.).

Reometar mjeri zakretni moment i kut otklona mjernog viska. Kod mjerenja viskoznosti reometar postavlja određenu struju koja odgovara određenom momentu. Uzorak daje otpor ili resetirajući moment u odnosu na te postavke, a rezultirajući kut otklona tada se vrlo precizno mjeri pomoću enkodera reometra. Brzina se izračunava iz kuta otklona i vremena. U mjerenju, moderni reometri mogu postaviti ili okretni moment ili brzinu - zatim se drugi parametar mjeri. Uvijek je zadana struja, a time i zakretni moment te je parametar brzine ili zakretnog momenta podešen preko regulatora. Zatim se mjeri brzina. Reološki parametri izračunavaju se iz izmjerenih vrijednosti zakretnog momenta, kuta otklona i brzine pomoću faktora konverzije. Svi daljnji parametri, kao što je viskoznost, nisu izmjereni, nego izračunati.

Reometar također mjeri temperaturu, i to izravno u mjernoj ćeliji vrlo blizu uzorka. Točna kontrola temperature je vrlo važna jer je većina reoloških parametara pod velikim utjecajem temperature. Viskoznost ulja za kalibriranje, na primjer, mijenja se za cca. 7 % za porast temperature od samo 1 °C. [45]



Slika 2.2.2. Reometar Anton Paar RheolabQC

2.2.3. Mjerenje toplinske vodljivosti

Toplinska vodljivost je fizikalna veličina definirana kao količina topline u jedinici vremena, tj. toplinski tok koji prolazi nekom tvari kroz presjek. Mjerena je uređajem Linseis - THB (Transient Hot Bridge).



Slika 2.2.3. Uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti Linseis THB

Korišten je senzor B_MFR_10706 s vremenom mjerenja od 30 s i strujom jakosti 0,060 A. Nakon podešavanja parametara senzor je uronjen u 50 mL uzorka. Na uređaju se prate porast temperature uzorkovan otporom unutar sklopa, provođenje topline u uzorku i vrijeme. Posebnim algoritmima se izračunava vrijednost toplinske vodljivosti.

2.2.4. Kromatografija isključenjem po veličini

Kromatografija isključenjem po veličini ili kromatografija na gelu je kromatografska metoda kod koje kao nepokretna faza služi mikroporozni neionski prirodni ili sintetski polimer. U njegove pore mogu potpuno ili djelomično ući samo molekule manje od neke određene veličine dok se veće molekule ne zadržavaju. Polimeri se redom eluiraju iz kolone već prema veličini svojih molekula. Kao pokretna faza služi otapalo. Kromatografija isključenjem se koristi u čišćenju i izolaciji supstancija iz prirodnih tvari, određivanju raspodjele relativnih molekularnih masa prirodnih i sintetskih polimera.

2.3. Priprava nanofluida

U prvoj fazi eksperimenta korišteno je ulje PAO4, dvije vrste površinski aktivnih tvari na osnovi metakrilata (K8 i K10) jednakih količina u udjelu od 1,96 % uz različite koncentracije neoksidiranih ugljikovih nanocijevi kako je dano u tablici 2.3.1.

Tablica 2.3.1. Sastav uzoraka pripremljenih s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima u prvoj fazi eksperimenta

Broj uzorka	Uzorak	w(nanočestice)	m(smjese)	Nanočestice	m(nanočestice)	m(PAT)	m(ulja)
1	PAO4	0 %	200 g	MWCNT	0	4 g	200 g
2	PAO4-K8	0,1 %	200 g	MWCNT	20 mg	4 g	199,98 g
3	PAO4-K8	0,5 %	200 g	MWCNT	100 mg	4 g	199,9 g
4	PAO4-K8	1 %	200 g	MWCNT	200 mg	4 g	199,8 g
5	PAO4-K10	0,1 %	200 g	MWCNT	20 mg	4 g	199,98 g
6	PAO4-K10	0,5 %	200 g	MWCNT	100 mg	4 g	199,9 g
7	PAO4-K10	1 %	200 g	MWCNT	200 mg	4 g	199,8 g

Nanofluidi su pripremani na način da se prvo izvagala odgovarajuća masa površinski aktivnih tvari, zatim se dodala određena količina ulja i odgovarajuća masa neoksidiranih ugljikovih nanocijevi. Tako pripremljene otopine su se miješale na magnetskoj miješalici 1 dan. Uzorci su zatim homogenizirani ultrazvučnom sondom i praćen je porast energije i temperature. U drugoj fazi eksperimenta korišteno je ulje PAO4, dvije vrste površinski aktivnih tvari na osnovi metakrilata (K8 i K10) jednakih količina uz različite koncentracije oksidiranih ugljikovih nanocijevi kako je dano u tablici 2.3.2.

Tablica 2.3.2. Sastav uzoraka pripremljenih s oksidiranim ugljikovim nanocijevima u drugoj fazi eksperimenta

Broj uzorka	Uzorak	w(nanočestice)	m(smjese)	Nanočestice	m(nanočestice)	m(PAT)	m(ulja)
1	PAO4	0 %	200 g	MWCNT-COOH	0	4 g	200 g
2	PAO4-K8	0,1 %	200 g	MWCNT-COOH	20 mg	4 g	199,98 g
3	PAO4-K8	0,5 %	200 g	MWCNT-COOH	100 mg	4 g	199,9 g

4	PAO4-K8	1 %	200 g	MWCNT-COOH	200 mg	4 g	199,8 g
5	PAO4-K10	0,1 %	200 g	MWCNT-COOH	20 mg	4 g	199,98 g
6	PAO4-K10	0,5 %	200 g	MWCNT-COOH	100 mg	4 g	199,9 g
7	PAO4-K10	1 %	200 g	MWCNT-COOH	200 mg	4 g	199,8 g

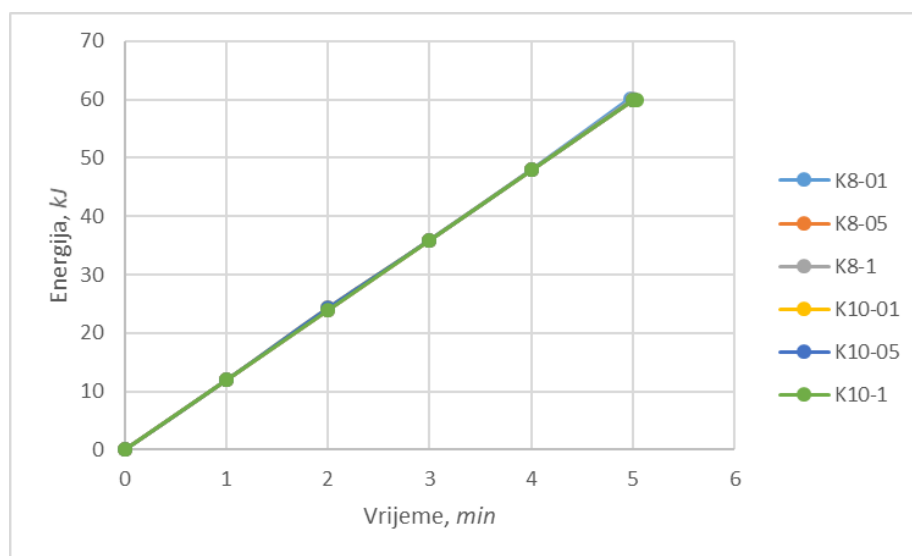
Postupak pripreme nanofluida isti je kao u prvoj fazi eksperimenta.

3. REZULTATI I RASPRAVA

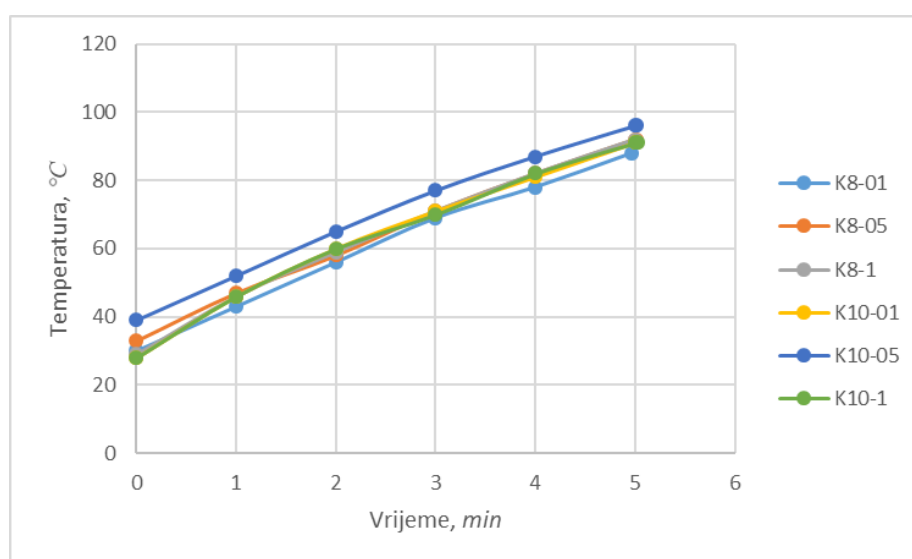
3.1. Homogenizacija ultrazvukom

Kako bi se postigla homogenost nanofluidnih sustava, čestice su raspršene ultrazvučnom sondom, pri čemu su praćeni energija predana sustavu i porast temperature u ovisnosti o vremenu.

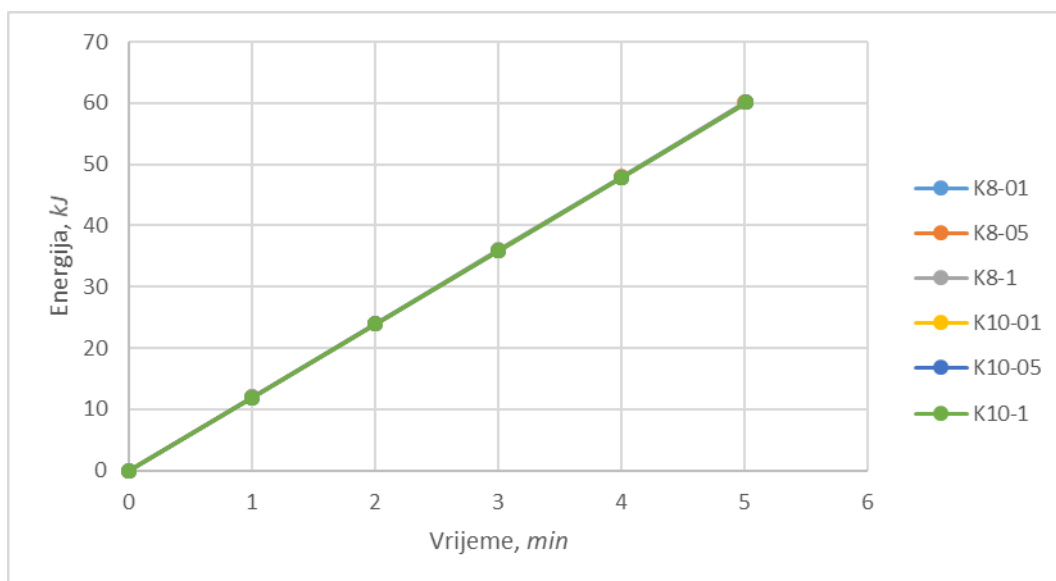
Predane energije i temperature postignute u sustavu prilikom homogenizacije ultrazvukom za 1. i 2. fazu eksperimenata s neoksidiranim i oksidiranim ugljikovim nanocijevima su prikazane na slikama 3.1.1., 3.1.2., 3.1.3. i 3.1.4.



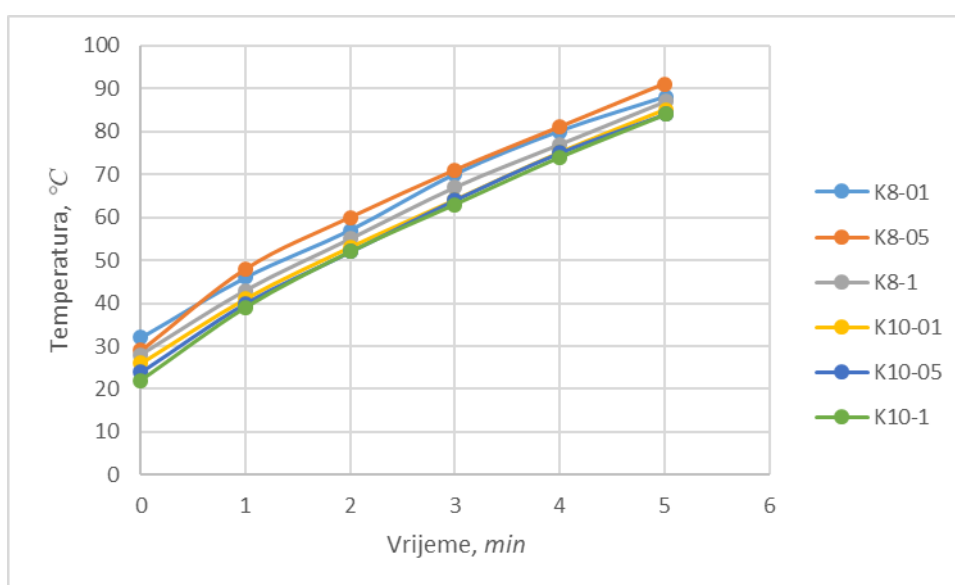
Slika 3.1.1. Predana energija prilikom ultrazvučnog homogeniziranja disperzija s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima



Slika 3.1.2. Postignuta temperatura prilikom ultrazvučnog homogeniziranja disperzija s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima



Slika 3.1.3. Predana energija prilikom ultrazvučnog homogeniziranja disperzija s oksidiranim ugljikovim nanocijevima



Slika 3.1.4. Postignuta temperatura prilikom ultrazvučnog homogeniziranja disperzija s oksidiranim ugljikovim nanocijevima

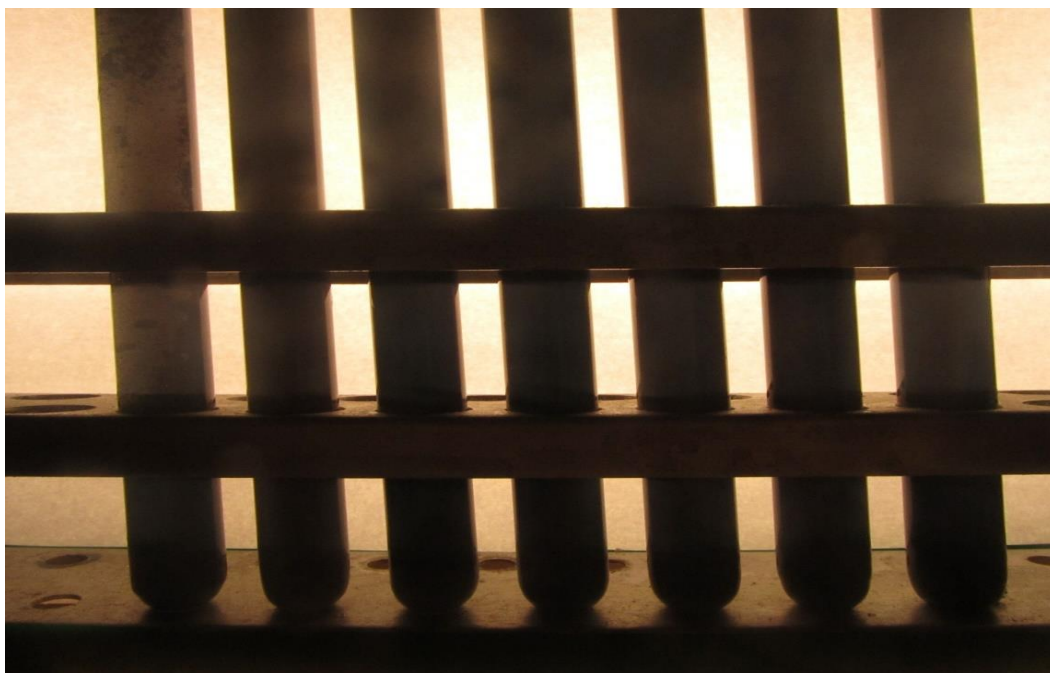
Iz priloženih grafova vidljivo je da je predana energija jednaka kod svih uzoraka.

Temperature uzoraka, za razliku od predane energije, ne rastu linearno. To se može objasniti činjenicom da je toplinski kapacitet funkcija temperature i da se povišenjem temperature uzorka više topline rasipa u okoliš, odnosno veća je razlika između temperatura uzorka i okoliša i zato nagib pada. Završne temperature su različite jer se s povećanjem udjela nanocijevica smanjuje toplinska vodljivost, što dovodi do smanjenja temperature.

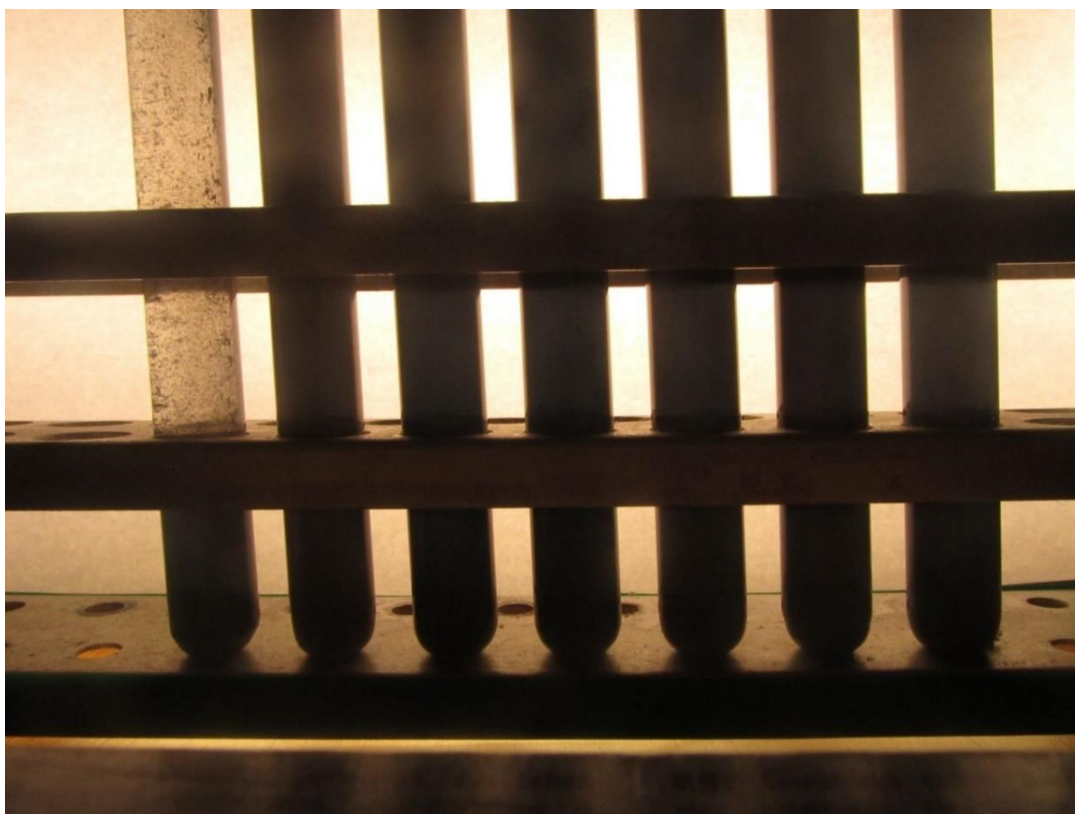
3.2. Određivanje stabilnosti nanofluida

3.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima

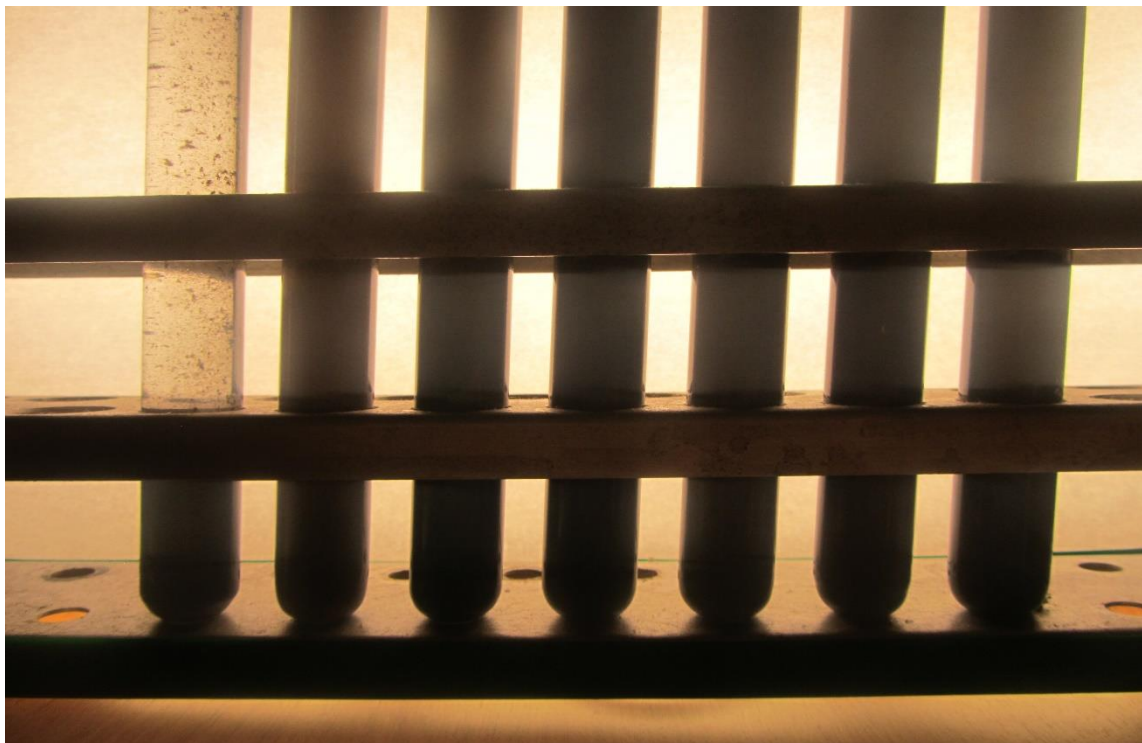
Stabilnost se pratila za 0., 1., 3., 7., 14. i 28. dan te se određivala vizualno i spektrofotometrijski. Spektrofotometrijskom metodom su snimani UV-VIS apsorpcijski spektri uzoraka i pomoću njih je izračunata raspršenost nanočestica kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti masene koncentracije ugljikovih nanocijevi u nanofluidu. Vizualnim pregledom uzoraka uočeno je da je ulje PAO4 bez aditiva stabilno samo 0. dan, a zatim dolazi do taloženja nanočestica. Ostali uzorci vizualno pokazuju jednaku stabilnost kroz promatrano razdoblje.



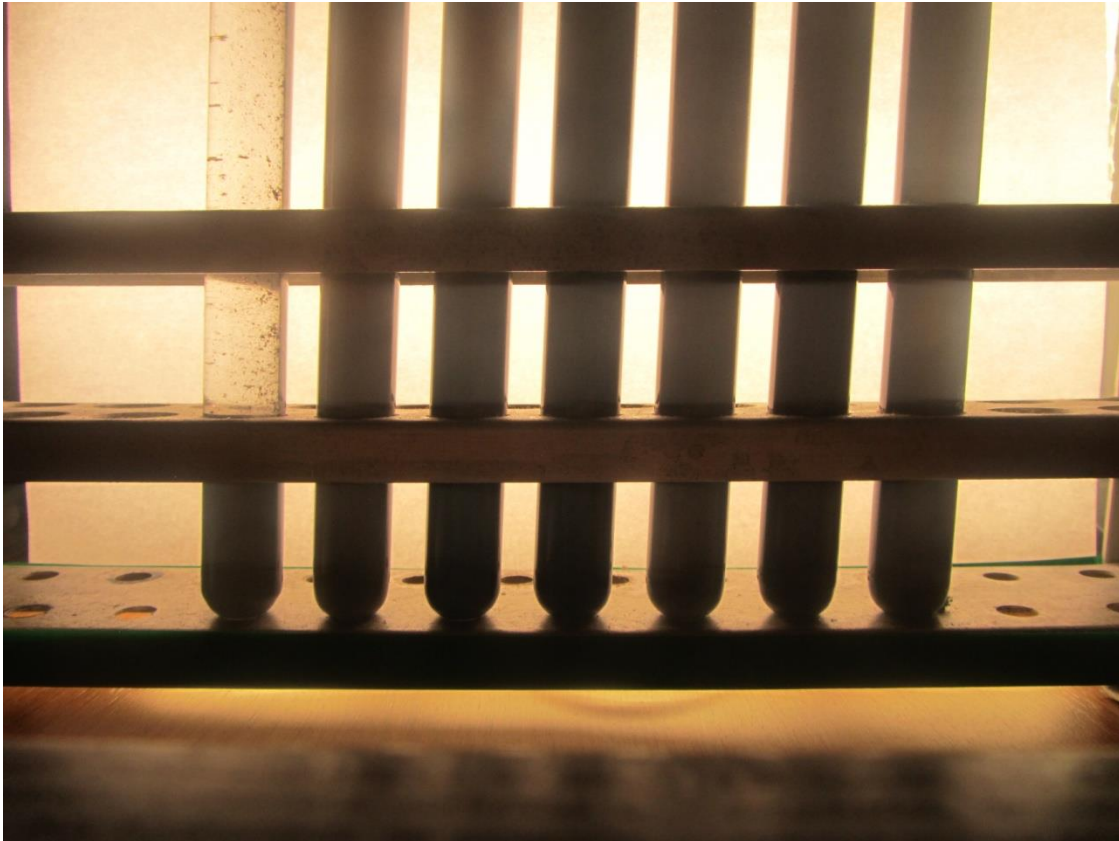
Slika 3.2.1. Fotografija nanofluida, 0. dan (s lijeva na desno PAO4 bez aditiva, K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



Slika 3.2.2. Fotografija nanofluida, 1. dan (s lijeva na desno PAO4 bez aditiva, K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



Slika 3.2.3. Fotografija nanofluida, 3. dan (s lijeva na desno PAO4 bez aditiva, K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



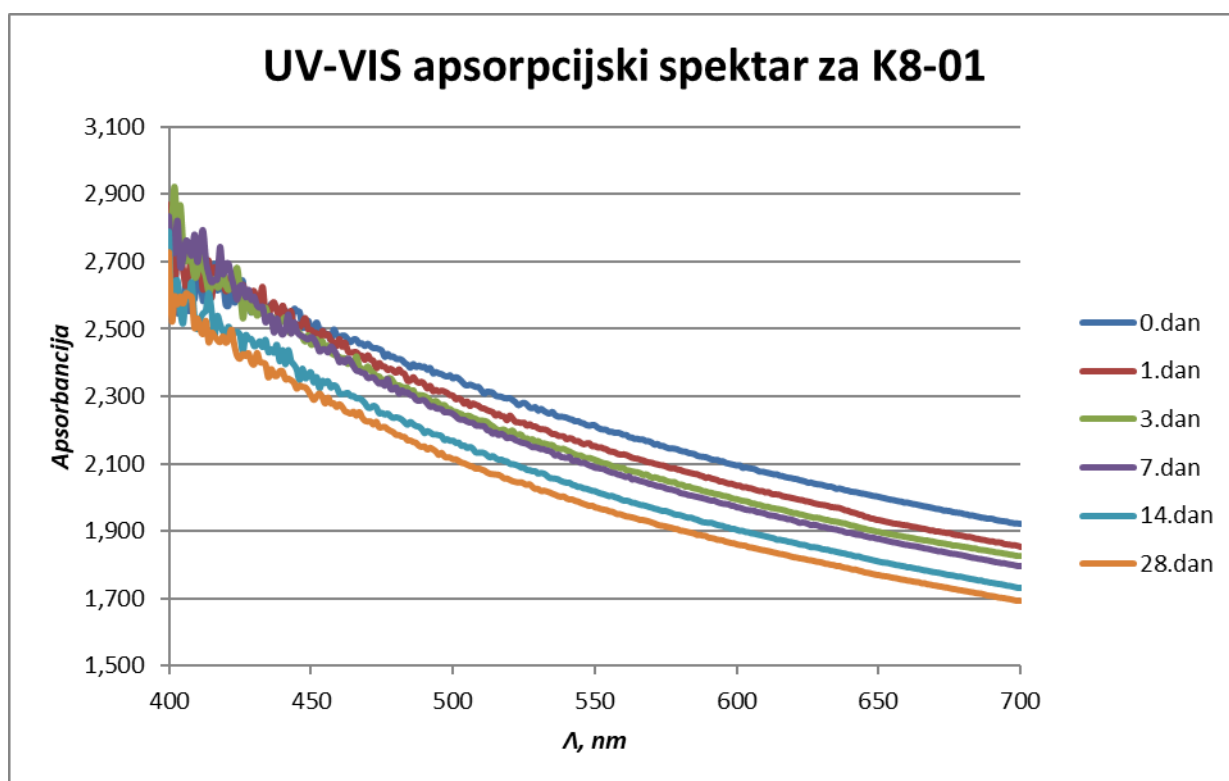
Slika 3.2.4. Fotografija nanofluida, 7. dan (s lijeva na desno PAO4 bez aditiva, K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



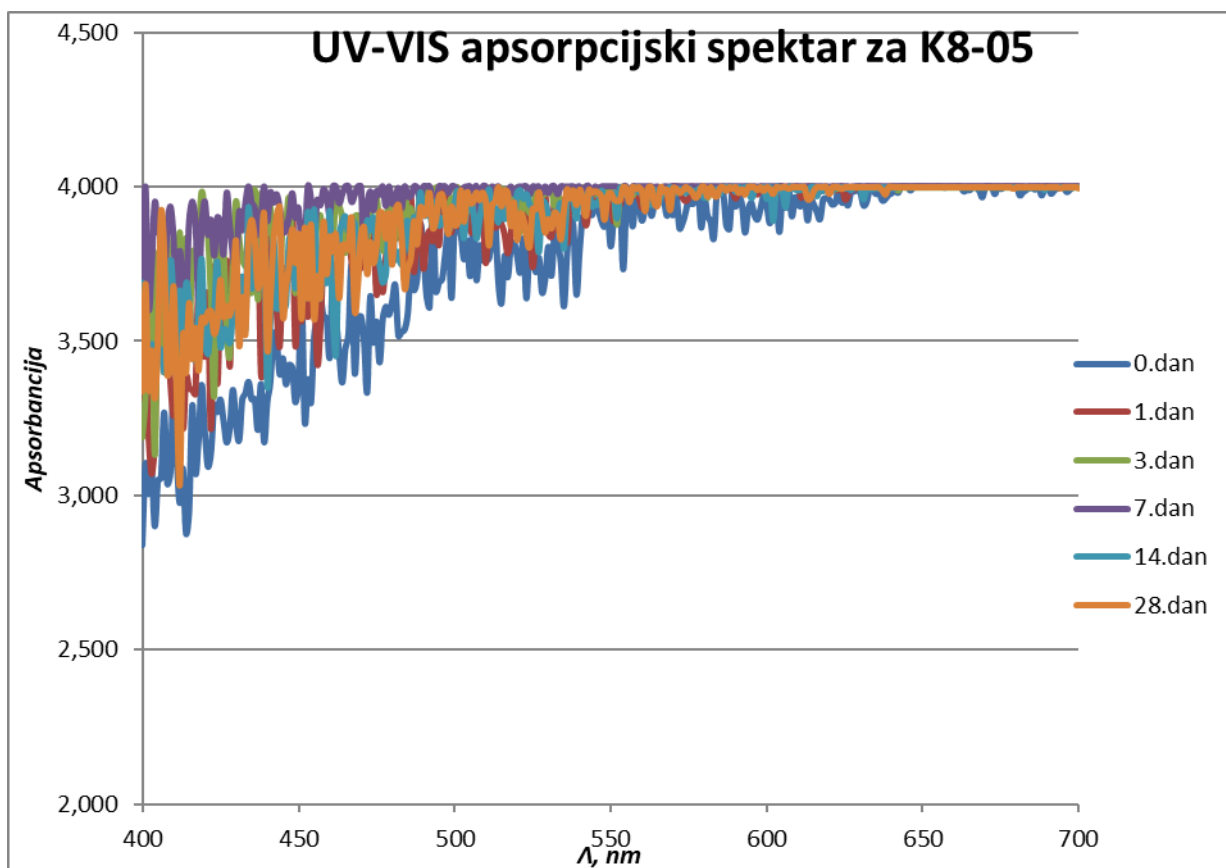
Slika 3.2.5. Fotografija nanofluida, 14. dan (s lijeva na desno PAO4 bez aditiva, K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



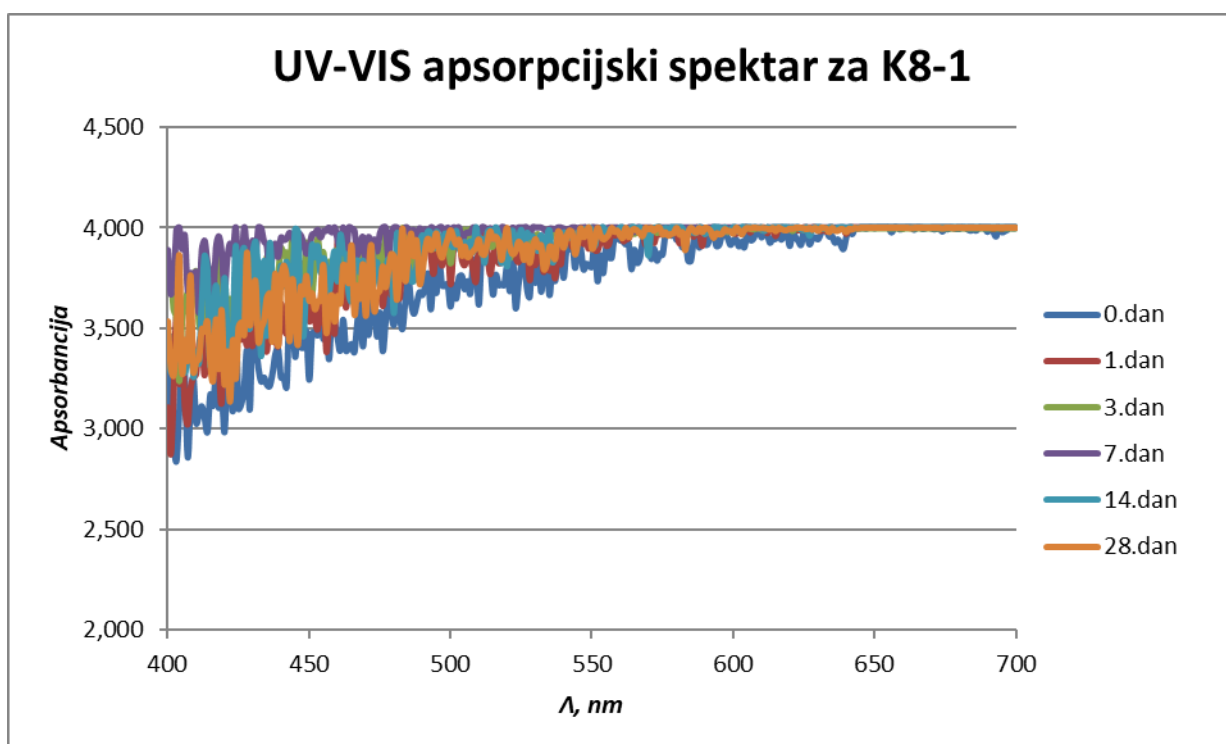
Slika 3.2.6. Fotografija nanofluida, 28. dan (s lijeva na desno PAO4 bez aditiva, K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



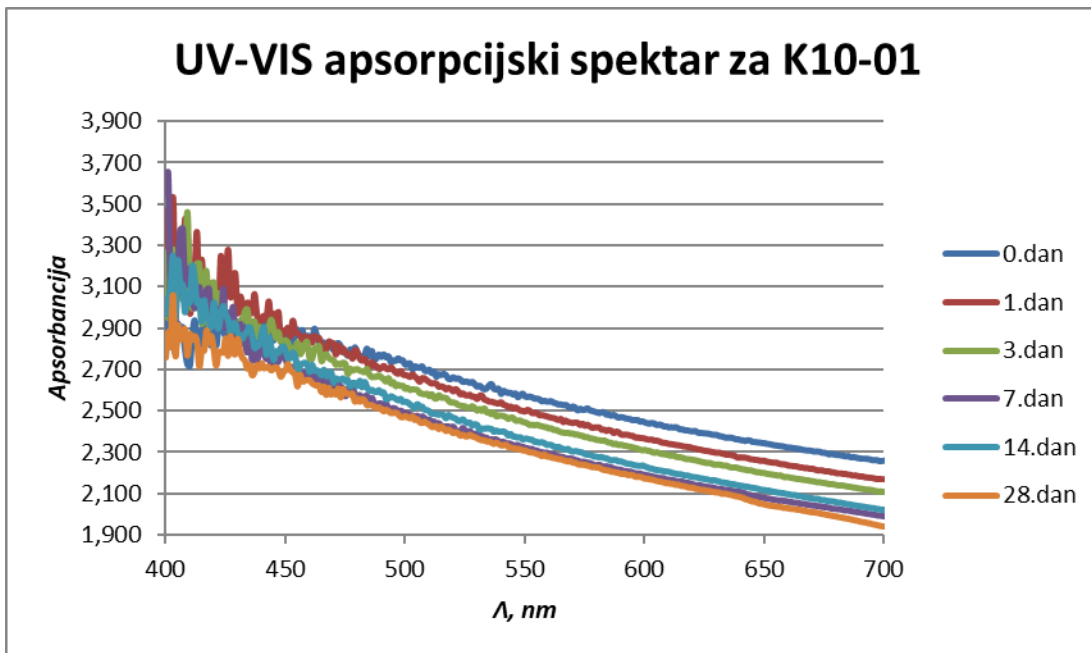
Slika 3.2.7. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K8-01



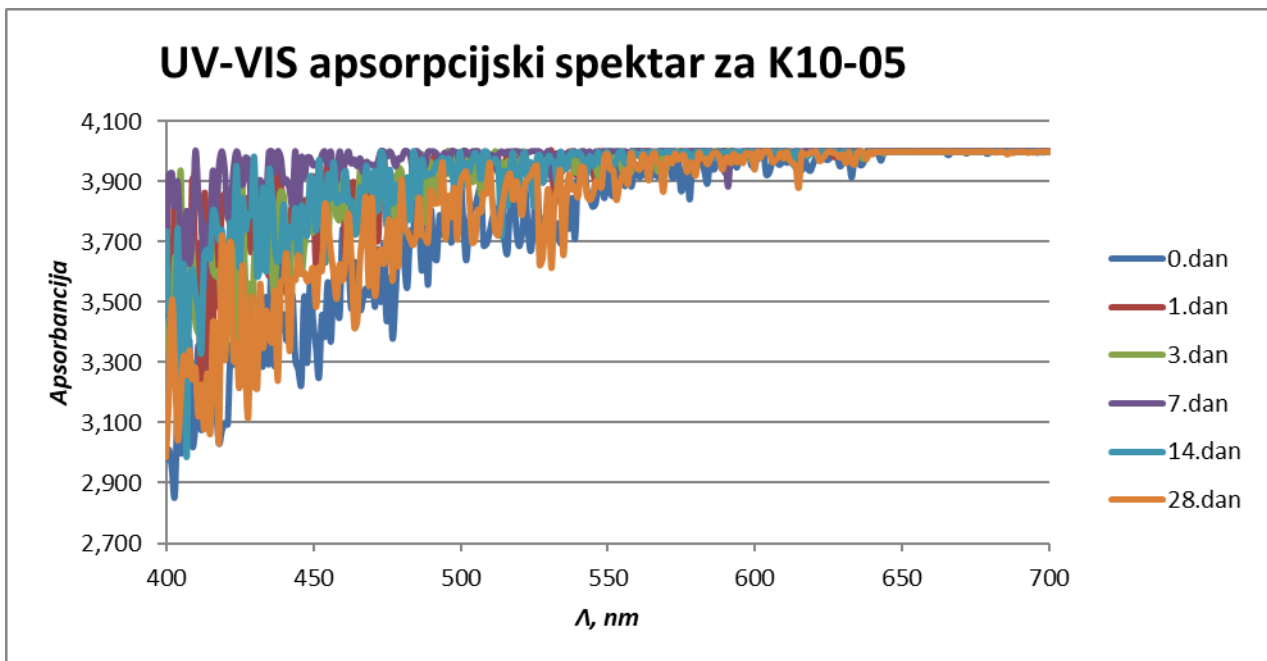
Slika 3.2.8. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K8-05



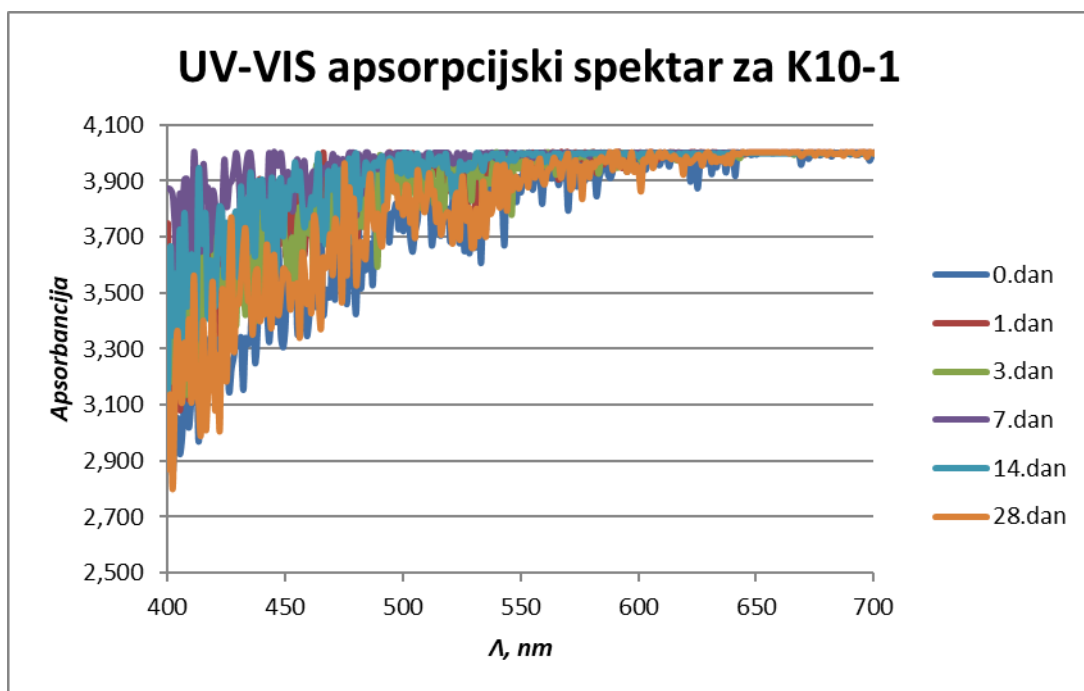
Slika 3.2.9. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K8-1



Slika 3.2.10. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K10-01



Slika 3.2.11. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K10-05



Slika 3.2.12. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K10-1

Iz apsorpcijskih spektara se vidi da za uzorke K8-01 i K10-01 apsorbancija s vremenom pada zbog sedimentacije nanočestica, koje apsorbiraju svjetlost. Kod uzoraka K8-05, K8-1, K10-05, K10-1 prisutna je visoka koncentracija nanočestica, stoga pokazuju visoke vrijednosti apsorbancije.

Tablica 3.2.1. Prikaz raspršenosti nanočestica u razdoblju od 0. do 28. dana

Raspršenost %	0. dan	1. dan	3. dan	7. dan	14. dan	28. dan
K8-01	86,40	84,63	82,8	82,57	79,63	77,68
K10-01	100	98,17	95,73	91,20	93,41	90,98

Uzorak K10-01 je stabilniji od uzorka K8-01 jer pokazuje veću raspršenost u razdoblju od 0. do 28. dana.

U tablici su dani rezultati za uzorke K8-01 i K10-01 jer uzorci K8-05, K8-1, K10-05 i K10-1 pokazuju apsorbanciju veću od mjerne granice uređaja.

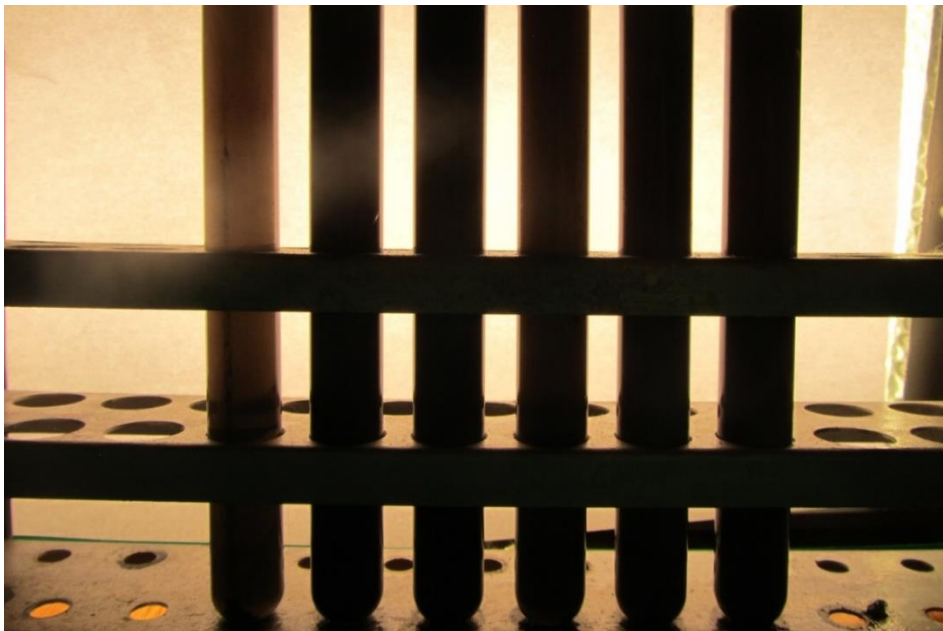
3.2.2. Određivanje stabilnosti nanofluida s oksidiranim ugljikovim nanocijevima

Stabilnost se pratila za 0., 1., 5., 7. i 35. dan te se određivala vizualno i spektrofotometrijski. Spektrofotometrijskom metodom su snimani UV-VIS apsorpcijski spektri uzoraka i pomoću njih je izračunata raspršenost nanofluida kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti masene koncentracije ugljikovih nanocijevi u nanofluidu.

Vizualnim pregledom uzoraka uočeno je da se nanočestice uzorka K8-01 talože odmah nakon pripreve, a uzorka K10-01 1. dan. Ostali uzorci pokazuju približno jednaku stabilnost kroz promatrano razdoblje.



Slika 3.2.13. Fotografija oksidiranog nanofluida, 0. dan (s lijeva na desno K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



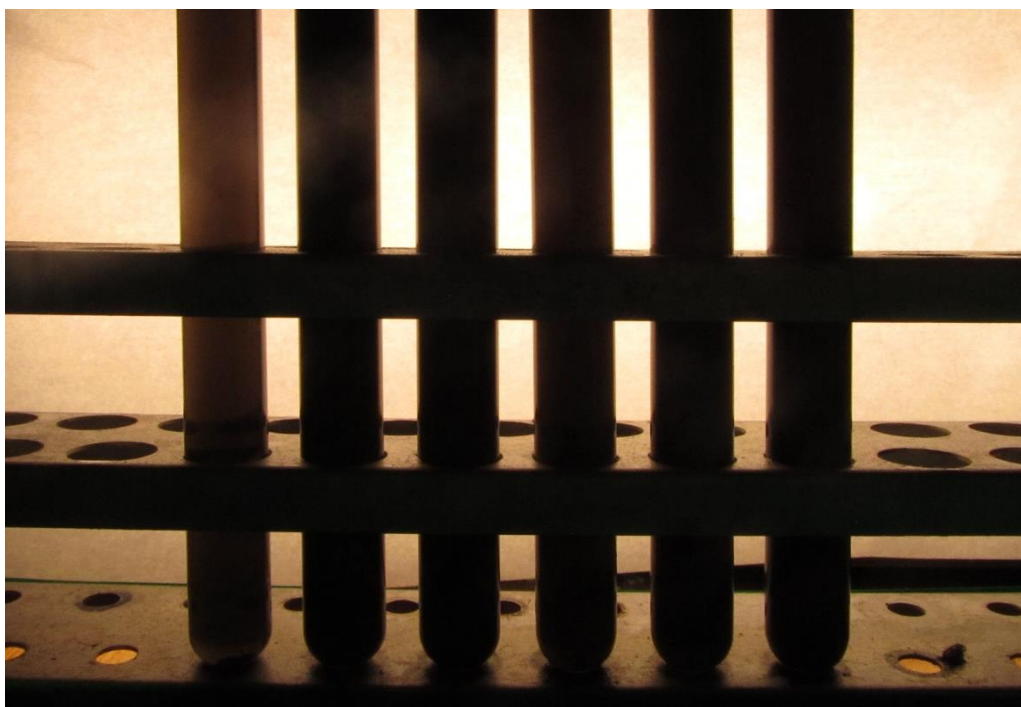
Slika 3.2.14. Fotografija oksidiranog nanofluida, 1. dan (s lijeva na desno K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



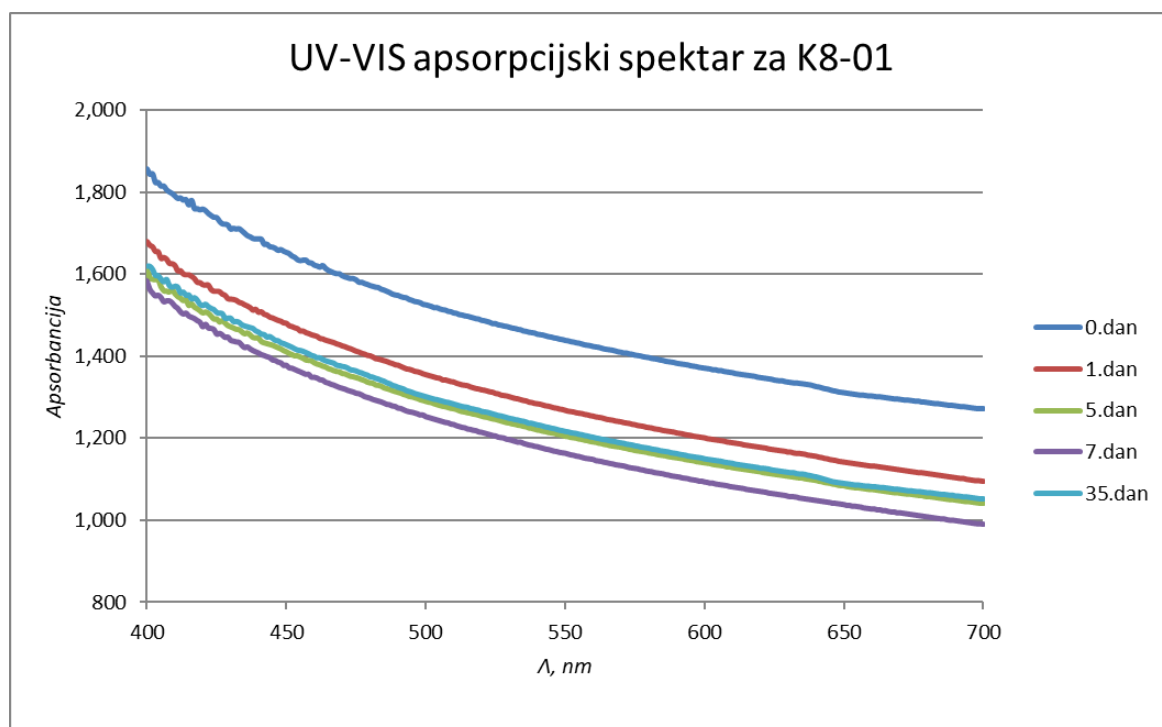
Slika 3.2.15. Fotografija oksidiranog nanofluida, 5. dan (s lijeva na desno K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



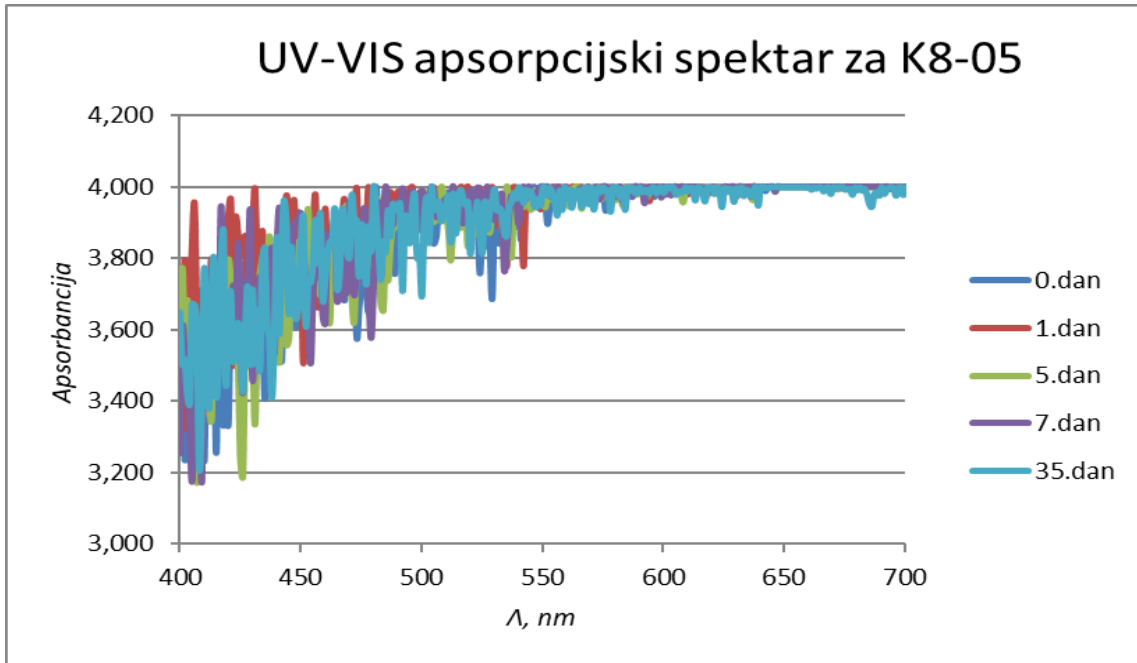
Slika 3.2.16. Fotografija oksidiranog nanofluida, 7. dan (s lijeva na desno K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



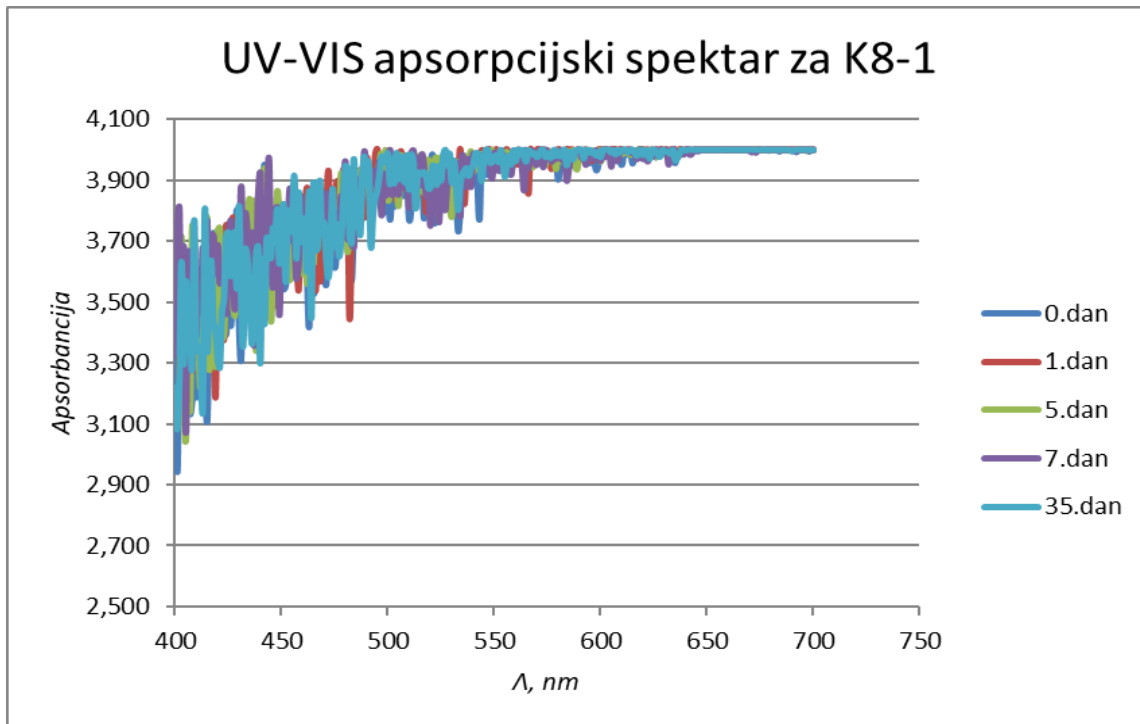
Slika 3.2.17. Fotografija oksidiranog nanofluida, 35. dan (s lijeva na desno K8-01, K8-05, K8-1, K10-01, K10-05, K10-1)



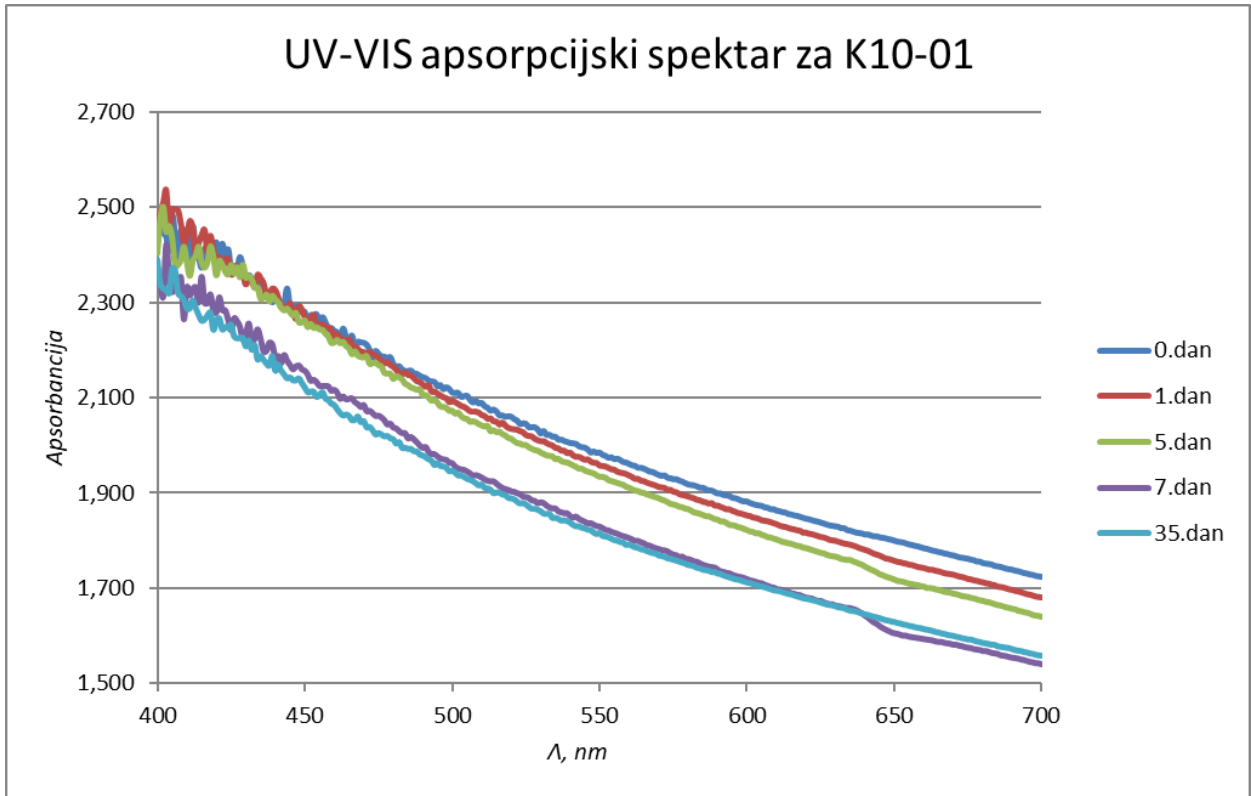
Slika 3.2.18. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K8-01



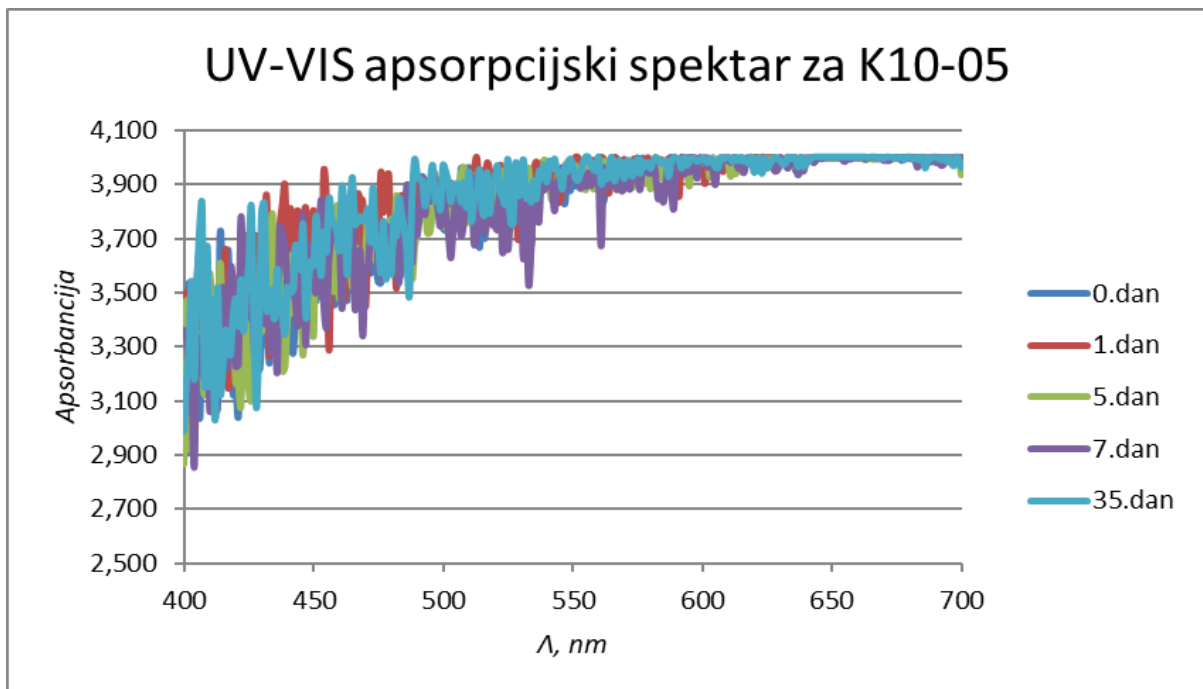
Slika 3.2.19. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K8-05



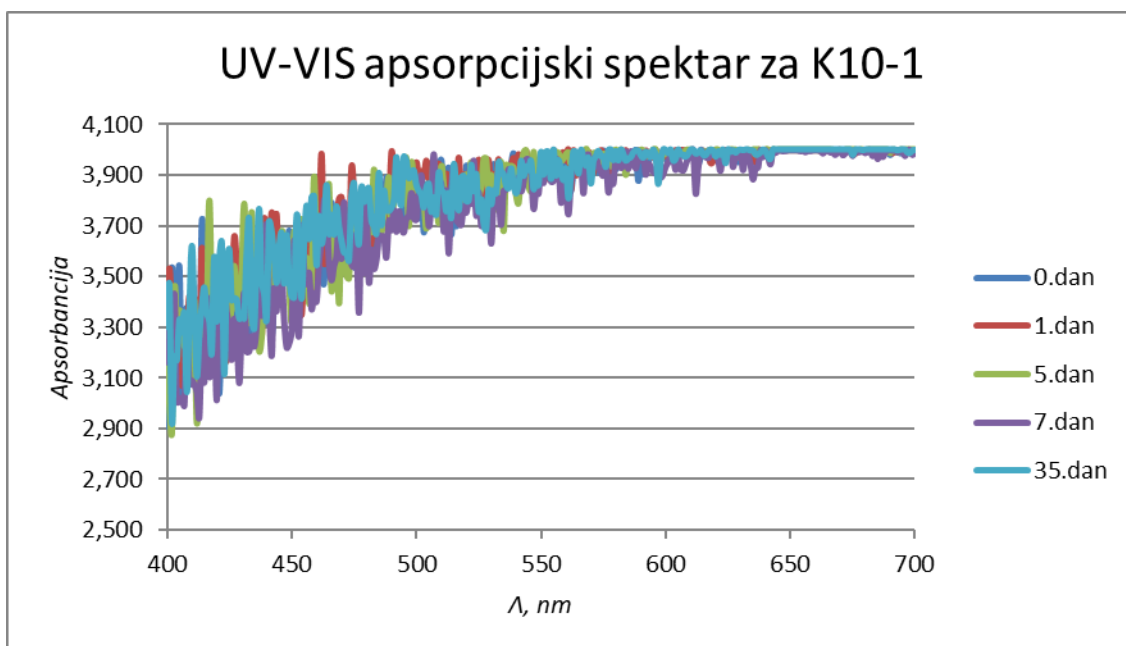
Slika 3.2.20. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K8-1



Slika 3.2.21. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K10-01



Slika 3.2.22. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K10-05



Slika 3.2.23. UV-VIS apsorpcijski spektar za uzorak K10-1

Iz apsorpcijskih spektara se vidi da za uzorke K8-01 i K10-01 pada apsorbancija zbog sedimentacije nanočestica, koje apsorbiraju svjetlost. Kod uzoraka K8-05, K8-1, K10-05, K10-1 prisutna je visoka koncentracija nanočestica, stoga pokazuju visoke vrijednosti apsorbancije.

Tablica 3.2.2. Prikaz raspršenosti nanočestica u razdoblju od 0.do 35.dana

Raspršenost %	0. dan	1. dan	5. dan	7. dan	35. dan
K8-01	55,99	49,79	47,33	46,01	47,77
K10-01	77,55	76,85	76,12	72,08	71,49

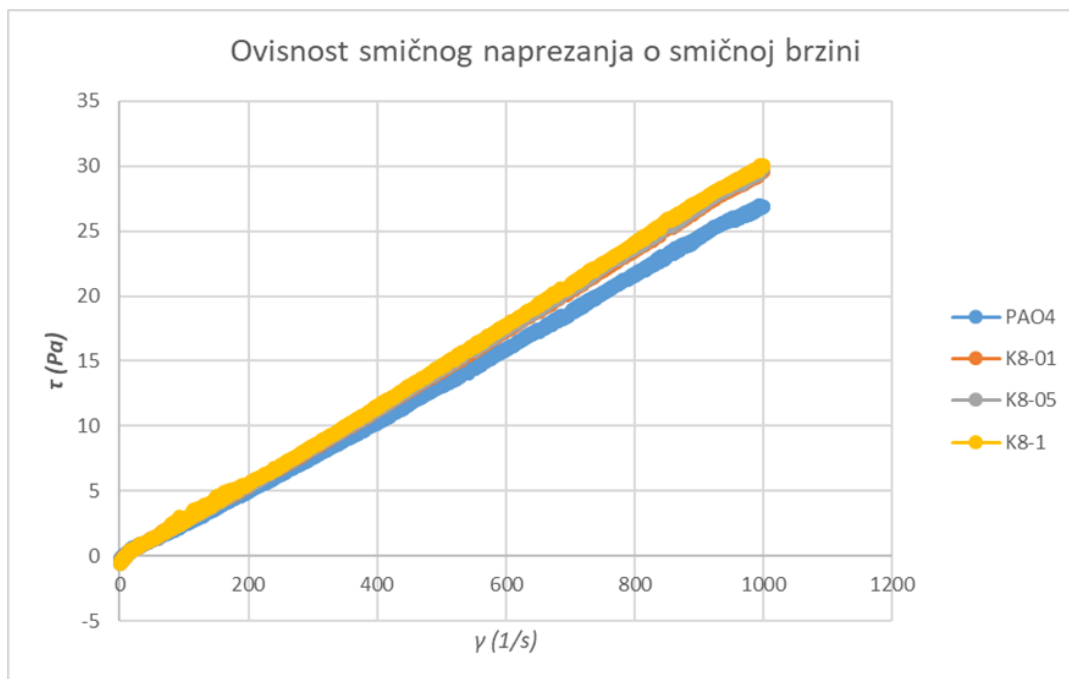
Uzorak K10-01 je stabilniji od uzorka K8-01 jer pokazuje veću raspršenost u razdoblju od 0. do 35. dana.

U tablici su dani rezultati za uzorke K8-01 i K10-01 jer uzorci K8-05, K8-1, K10-05 i K10-1 pokazuju apsorbanciju veću od mjerne granice uređaja.

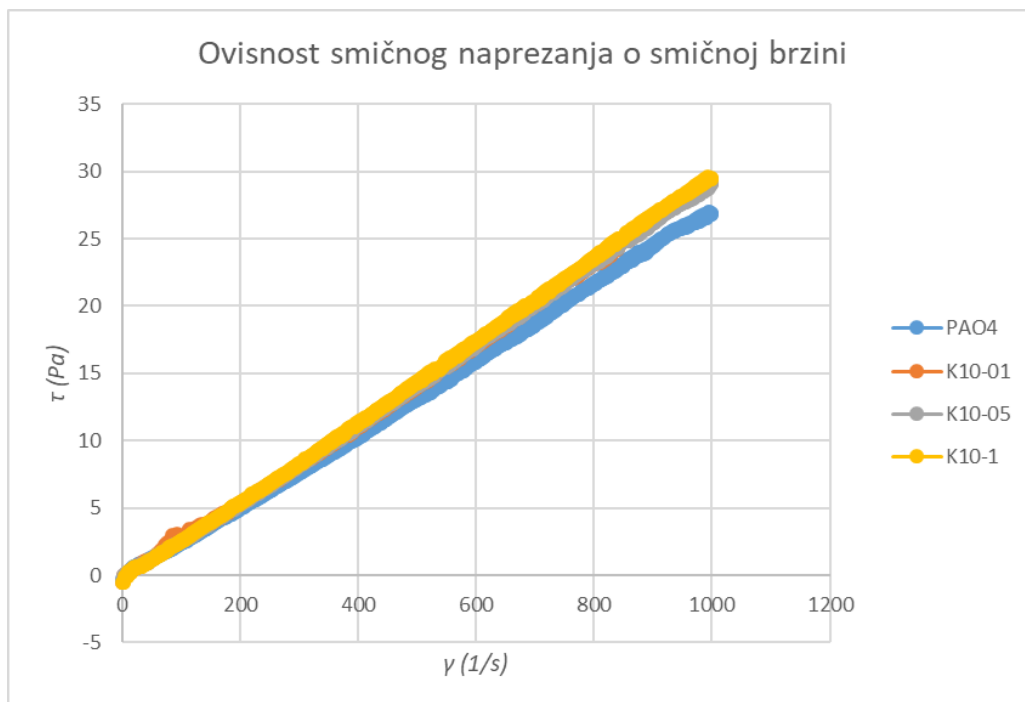
3.3. Određivanje reoloških svojstava

3.3.1. Određivanje reoloških svojstava fluida s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima

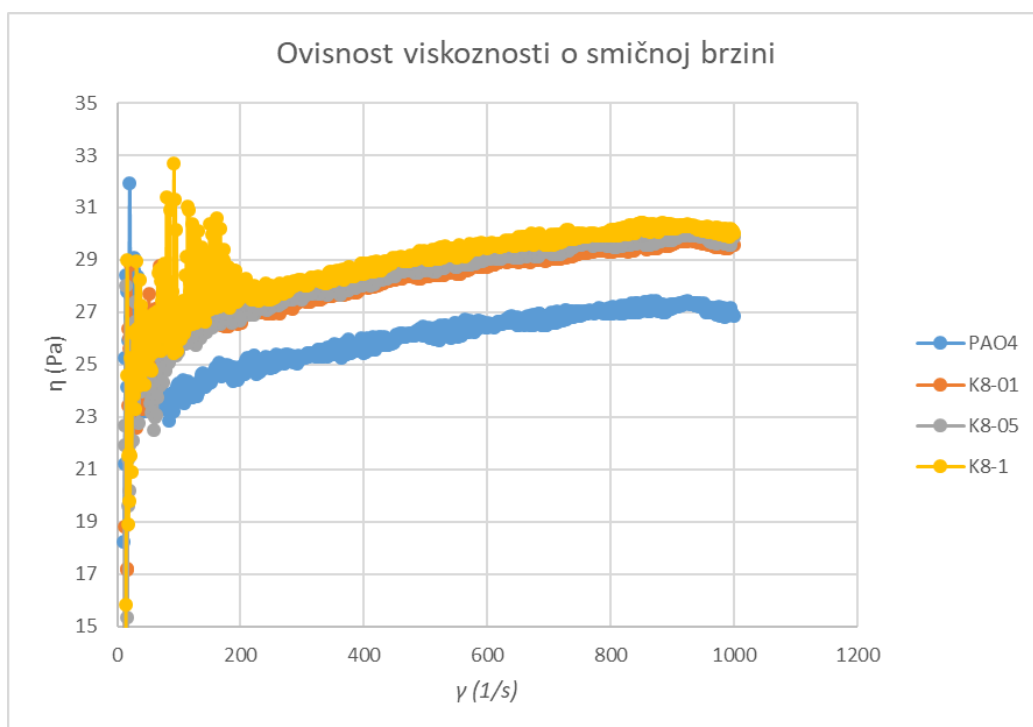
U ovom eksperimentu reološka svojstva su se mjerila u dva koraka: u prvom se pri konstantnoj temperaturi mjerila ovisnost smičnog naprežanja o smičnoj brzini i ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini, a u drugom se pri promjenjivoj temperaturi mjerila ovisnost viskoznosti o temperaturi.



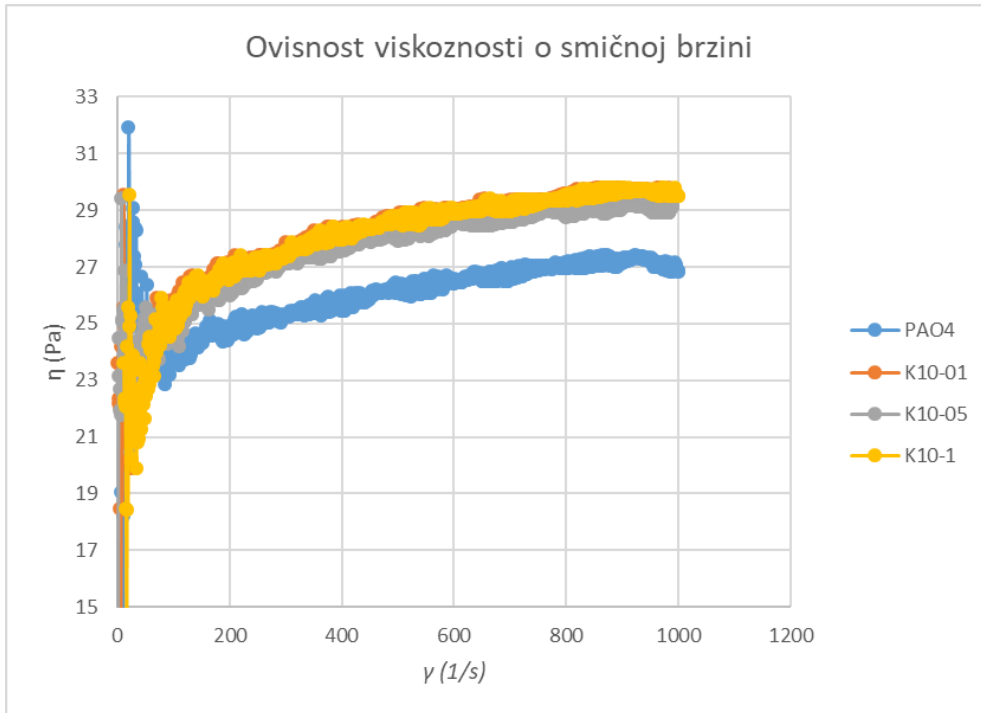
Slika 3.3.1. Ovisnost smičnog naprežanja o smičnoj brzini za PAO4, K8-01, K8-05 i K8-1



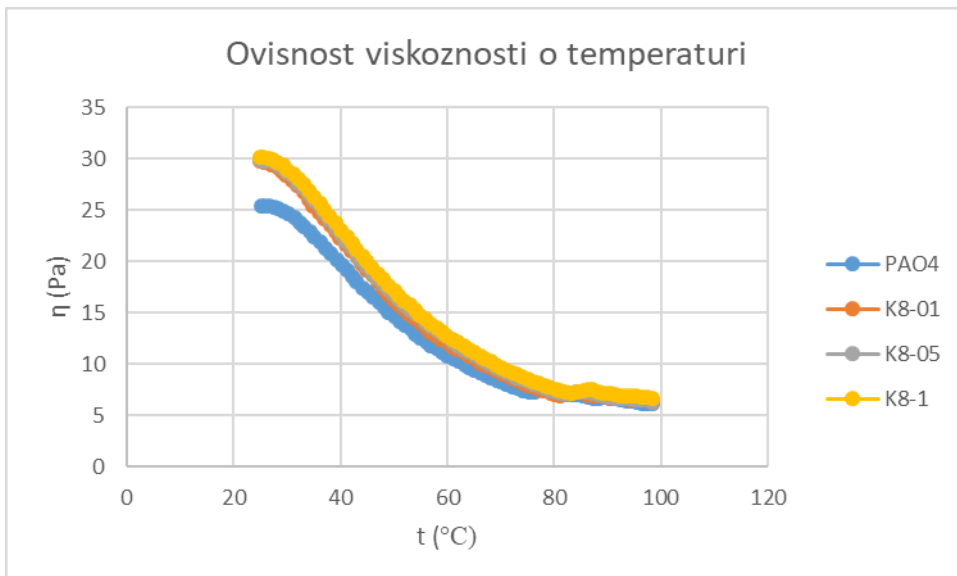
Slika 3.3.2. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PAO4, K10-01, K10-05 i K10-1



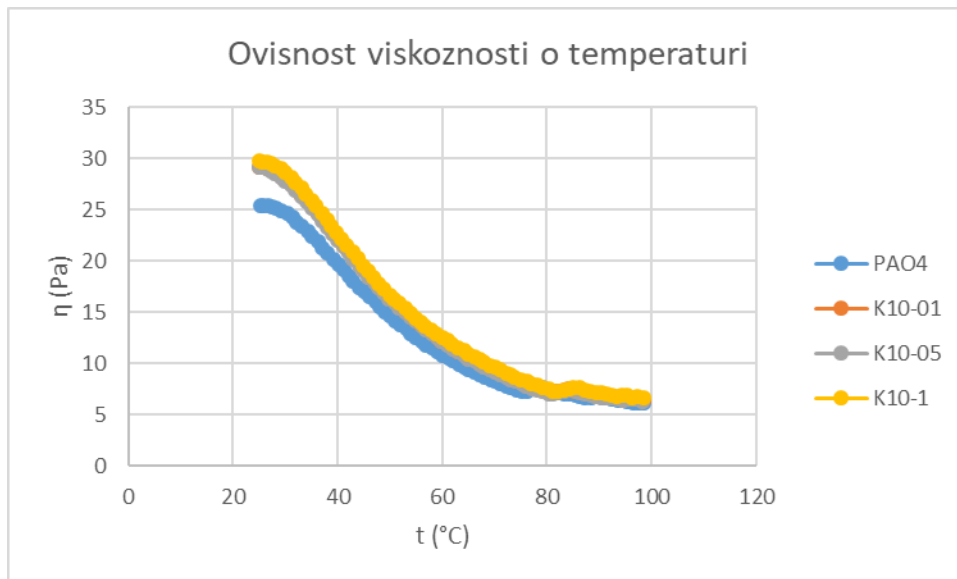
Slika 3.3.3. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za PAO4, K8-01, K8-05, K8-1



Slika 3.3.4. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za PAO4, K10-01, K10-05, K10-1



Slika 3.3.5. Ovisnost viskoznosti o temperaturi za PAO4, K8-01, K8-05, K8-1



Slika 3.3.6. Ovisnost viskoznosti o temperaturi za PAO4, K10-01, K10-05, K10-1

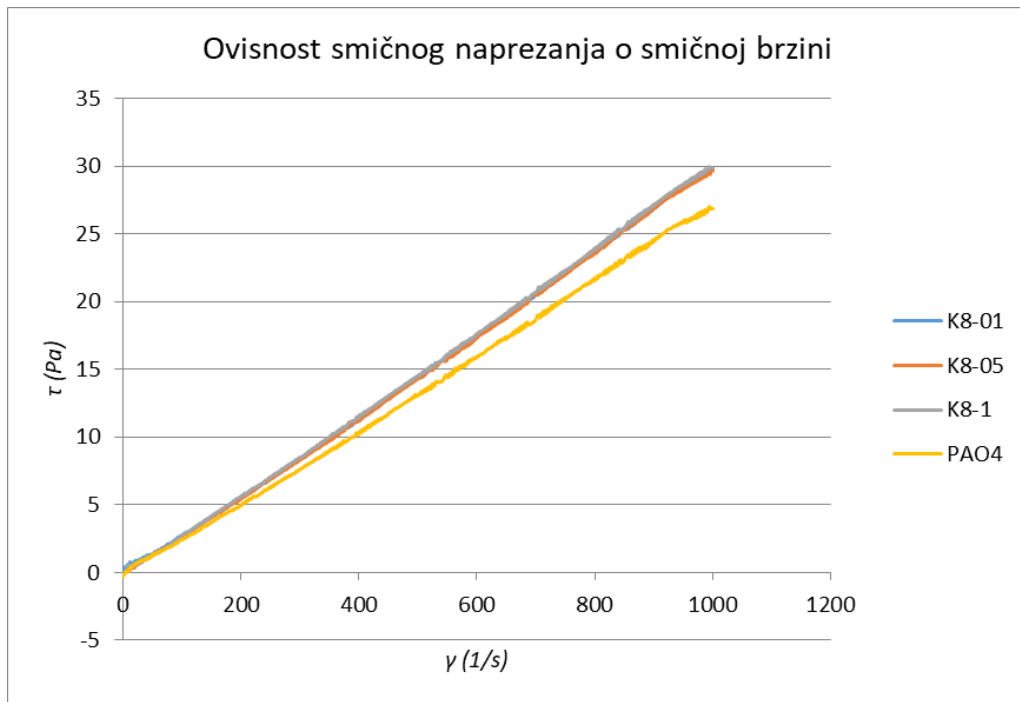
Iz grafova se može zaključiti da se s povećanjem udjela nanocijevi smično naprezanje ne povećava te je smično naprezanje uzoraka K8 i K10 veće u odnosu na čisto ulje PAO4.

Viskoznost se povećava s povećanjem smične brzine do vrijednosti oko 30 Pa, a zatim blago pada na 25 Pa i opet blago raste. Viskoznost uzoraka K8 i K10 je veća od čistog ulja PAO4.

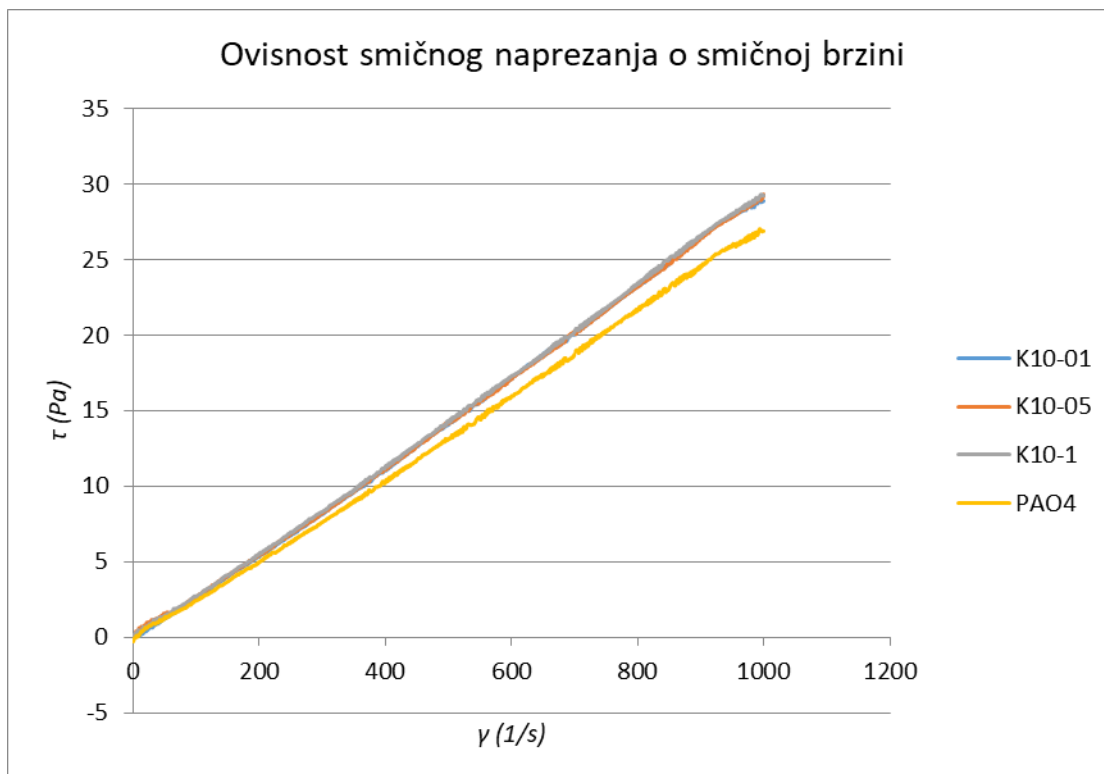
Viskoznost opada s povećanjem temperature i smanjuje se s 30 na 6 Pa, a pri tome, viskoznost uzoraka K8 i K10 veća je od čistog ulja PAO4.

3.3.2. Određivanje reoloških svojstava fluida s oksidiranim ugljikovim nanocijevima

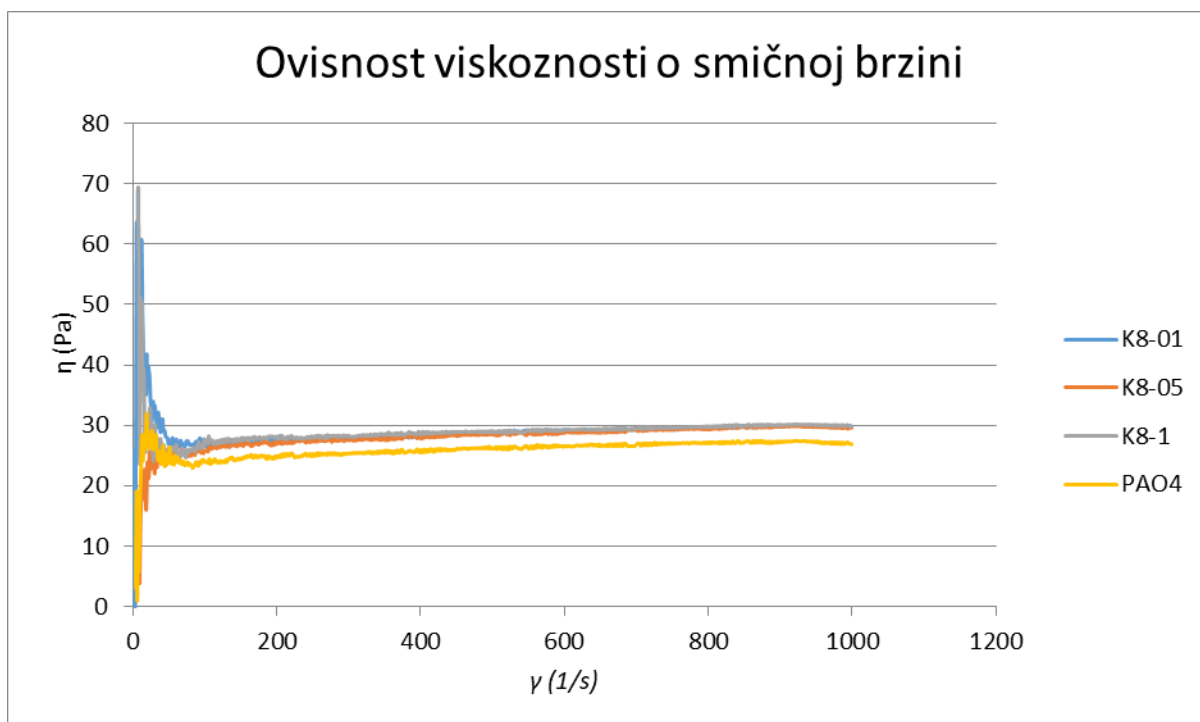
Postupak određivanja reoloških svojstava je isti kao kod fluida s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima.



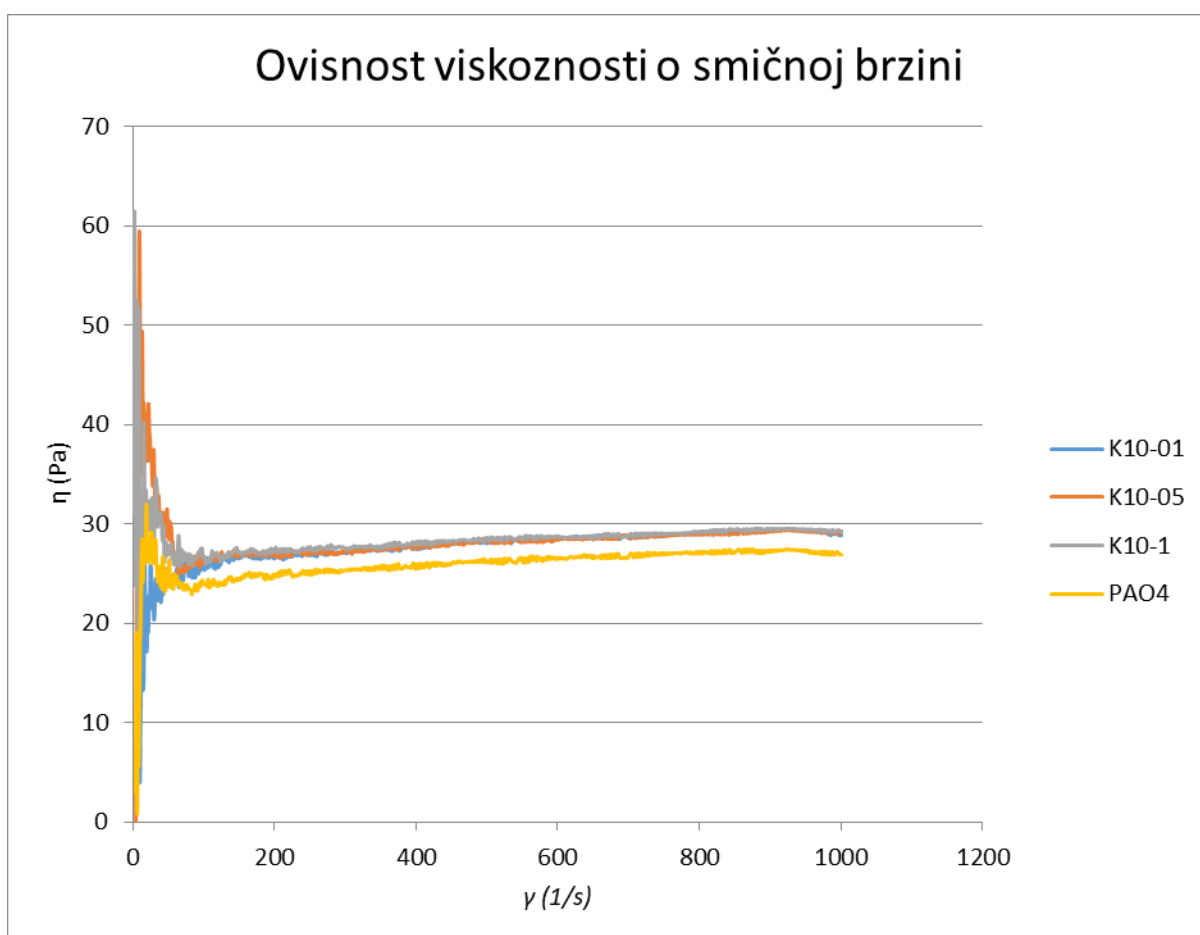
Slika 3.3.7. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PAO4, K8-01, K8-05 i K8-1



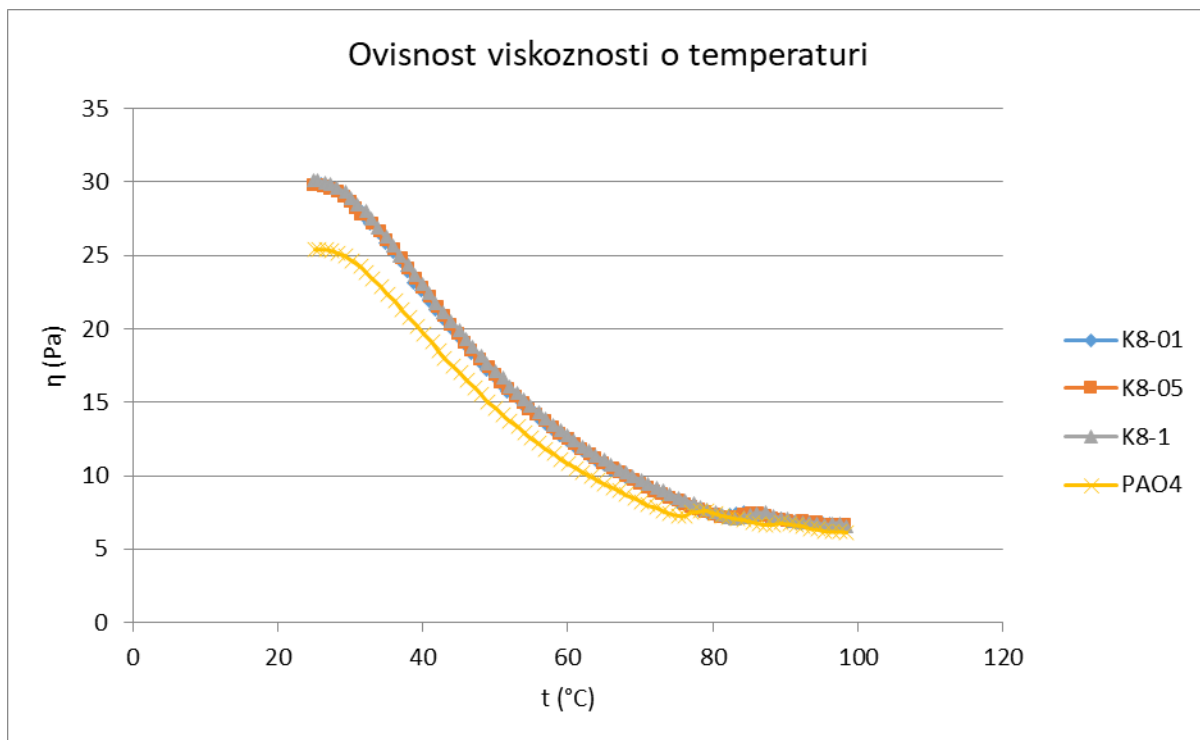
Slika 3.3.8. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PAO4, K10-01, K10-05 i K10-1



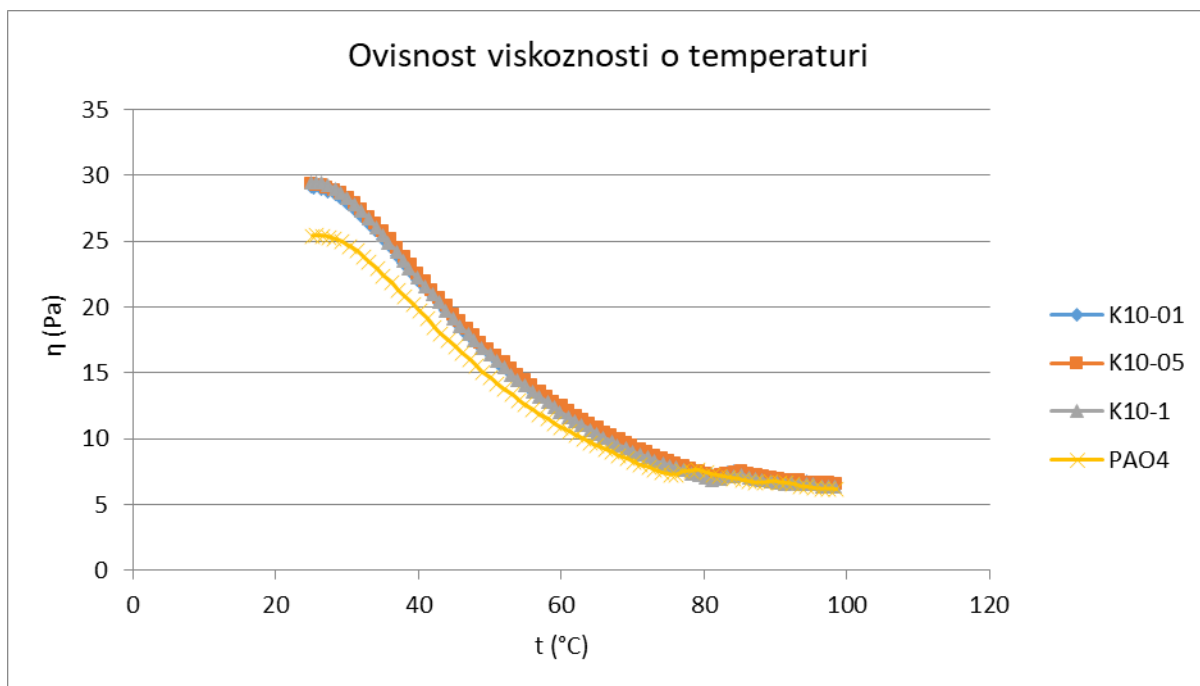
Slika 3.3.9. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za PAO4, K8-01, K8-05, K8-1



Slika 3.3.10. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini za PAO4, K10-01, K10-05, K10-1



Slika 3.3.11. Ovisnost viskoznosti o temperaturi za PAO4, K8-01, K8-05, K8-1



Slika 3.3.12. Ovisnost viskoznosti o temperaturi za PAO4, K10-01, K10-05, K10-1

Iz grafova se može zaključiti da se s povećanjem udjela nanocijevi smično naprezanje ne povećava te je smično naprezanje uzoraka K8 i K10 veće u odnosu na čisto ulje PAO4.

Viskoznost se povećava s povećanjem smične brzine do vrijednosti oko 60 Pa, a zatim naglo pada na 25 Pa i opet blago raste. Viskoznost uzoraka K8 i K10 je veća od čistog ulja PAO4.

Viskoznost opada s povećanjem temperature i smanjuje se s 30 na 6 Pa, a viskoznost uzoraka K8 i K10 je veća od čistog ulja PAO4.

3.4. Mjerenje toplinske vodljivosti

3.4.1. Mjerenje toplinske vodljivosti fluida s neoksidiranim ugljikovim nanocijevima

Toplinska vodljivost je mjerena nakon ultrazvučnog homogeniziranja uzoraka.

U tablici 3.4.1. dane su izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti.

Tablica 3.4.1. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti

Uzorak	Prosjek toplinske vodljivosti, W/(mK)	Prosjek temperature, °C
PAO4	0,1623	26,82
K8-01	0,1616	26,09
K8-05	0,1594	26,72
K8-1	0,1591	26,60
K10-01	0,1613	26,73
K10-05	0,1595	27,20
K10-1	0,1596	27,21

Toplinska vodljivost slabo opada s porastom koncentracije nanočestica, ili se gotovo ne mijenja. Mogući uzroci tome ponašanju je niska koncentracija dodanih nanocijeva, zatim anizotropija vodljivosti nanocijevi (unutar grafenskog sloja), kao i njihova moguća aglomeracija.

Na slici 3.4.1. je grafički prikazana promjena toplinske vodljivosti svih uzoraka u odnosu na čisto PAO4 ulje.



Slika 3.4.1. Promjena toplinske vodljivosti uzorka u odnosu na PAO4 ulje

3.4.2. Mjerenje toplinske vodljivosti fluida s oksidiranim ugljikovim nanocijevima

U tablici 3.4.2. dane su izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti.

Tablica 3.4.2. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti

Uzorak	Prosjek toplinske vodljivosti, W/(mK)	Prosjek temperature, °C
PAO4	0,1622	28,57
PAO4+K8	0,1609	28,15
PAO4+K10	0,1607	28,31
K8-01	0,1612	29,23
K8-05	0,1612	27,44
K8-1	0,1612	27,98
K10-01	0,1609	27,02
K10-05	0,1611	27,94
K10-1	0,1608	27,96

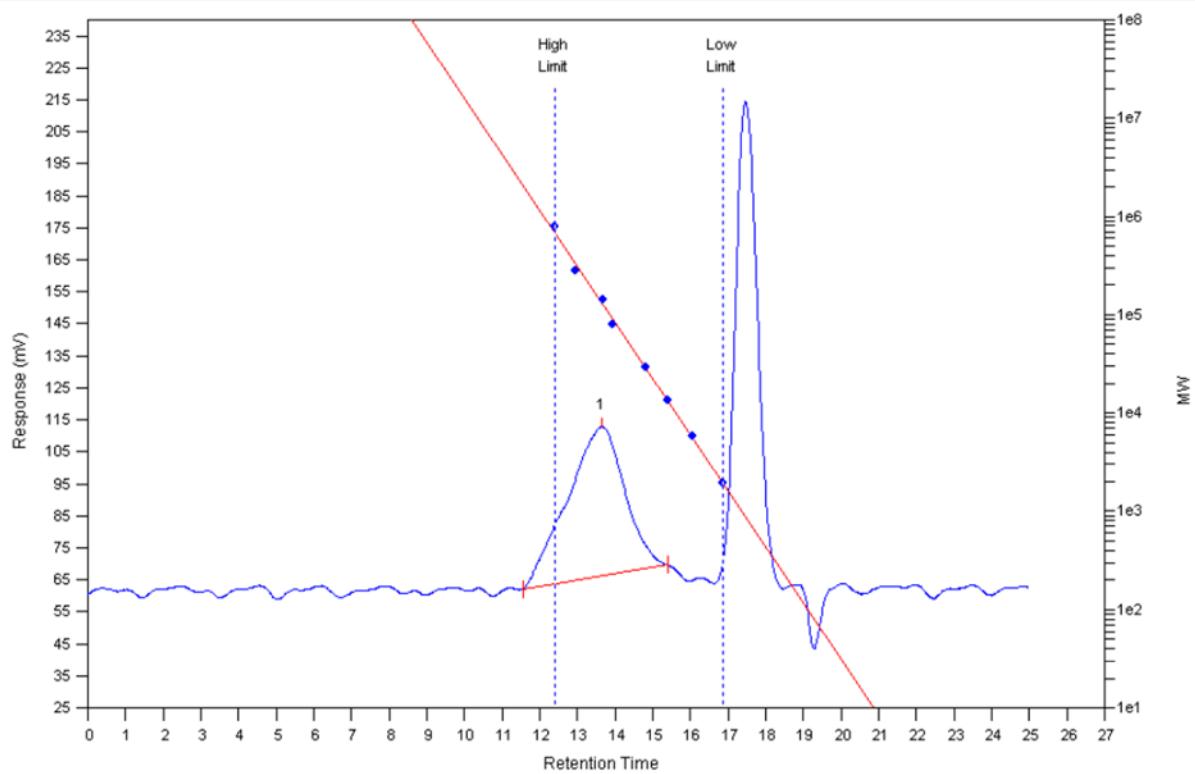


Slika 3.4.2. Promjena toplinske vodljivosti uzoraka u odnosu na PAO4 ulje

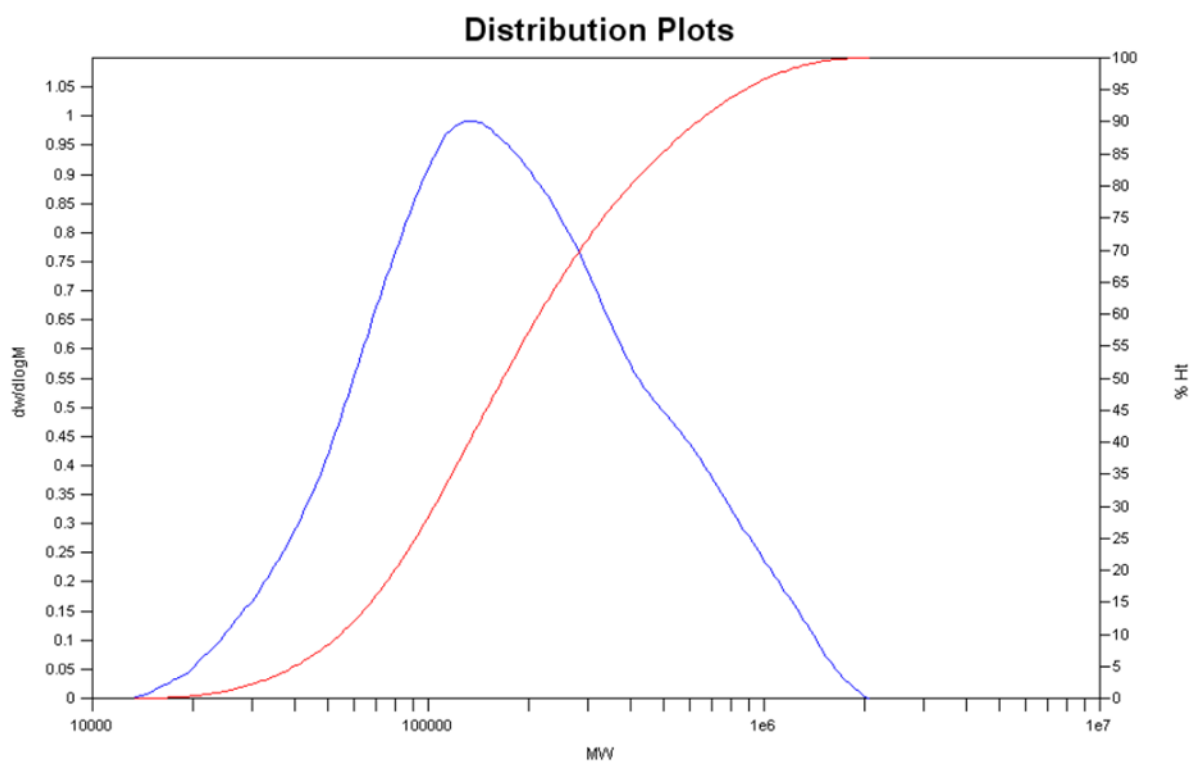
Toplinska vodljivost svih uzoraka nanofluida je nešto manja u odnosu na čisto PAO ulje, pri čemu utjecaji koncentracije nanočestica i vrste površinski aktivne tvari nisu izraženi niti značajni.

3.5. Kromatografija isključenjem po veličini

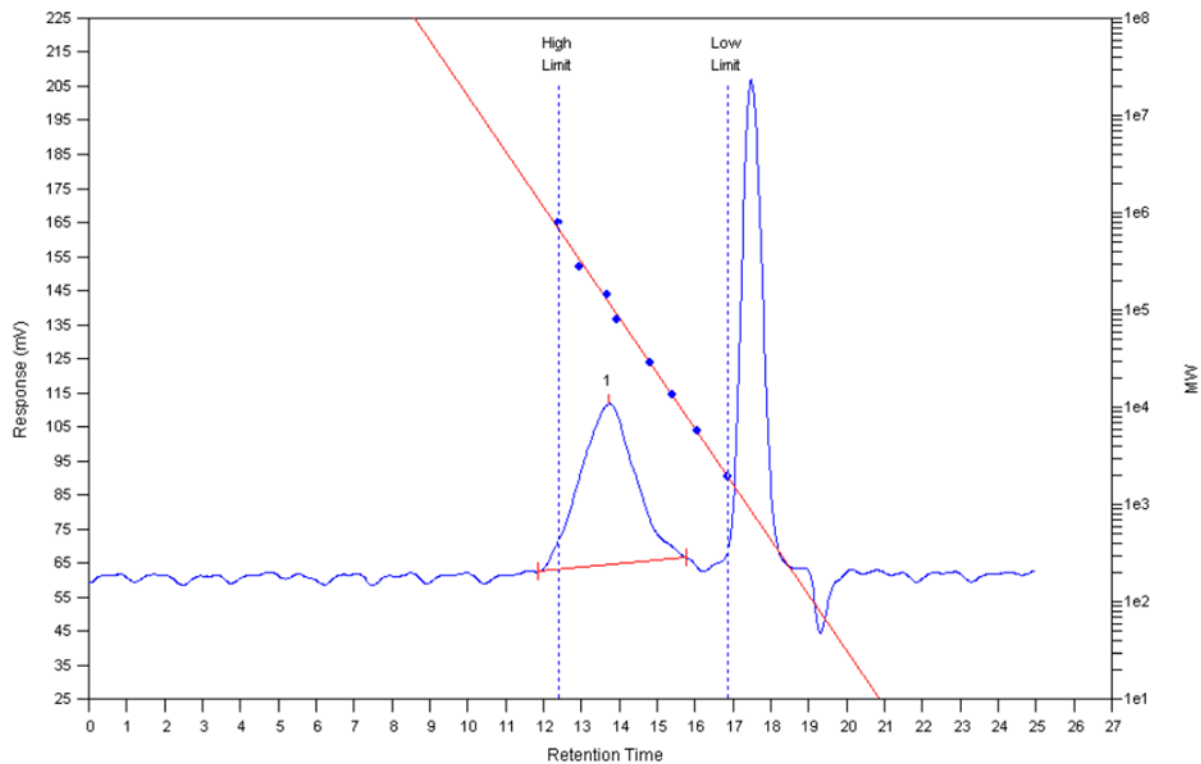
Kao eluent je korišten tetrahidrofuran. Kod pripreme uzorka za mjerenja, 72 mg aditiva K8 je pomiješano s 2,52 g tetrahidrofurana dok je 76 mg aditiva K10 pomiješano s 2,66 g tetrahidrofurana.



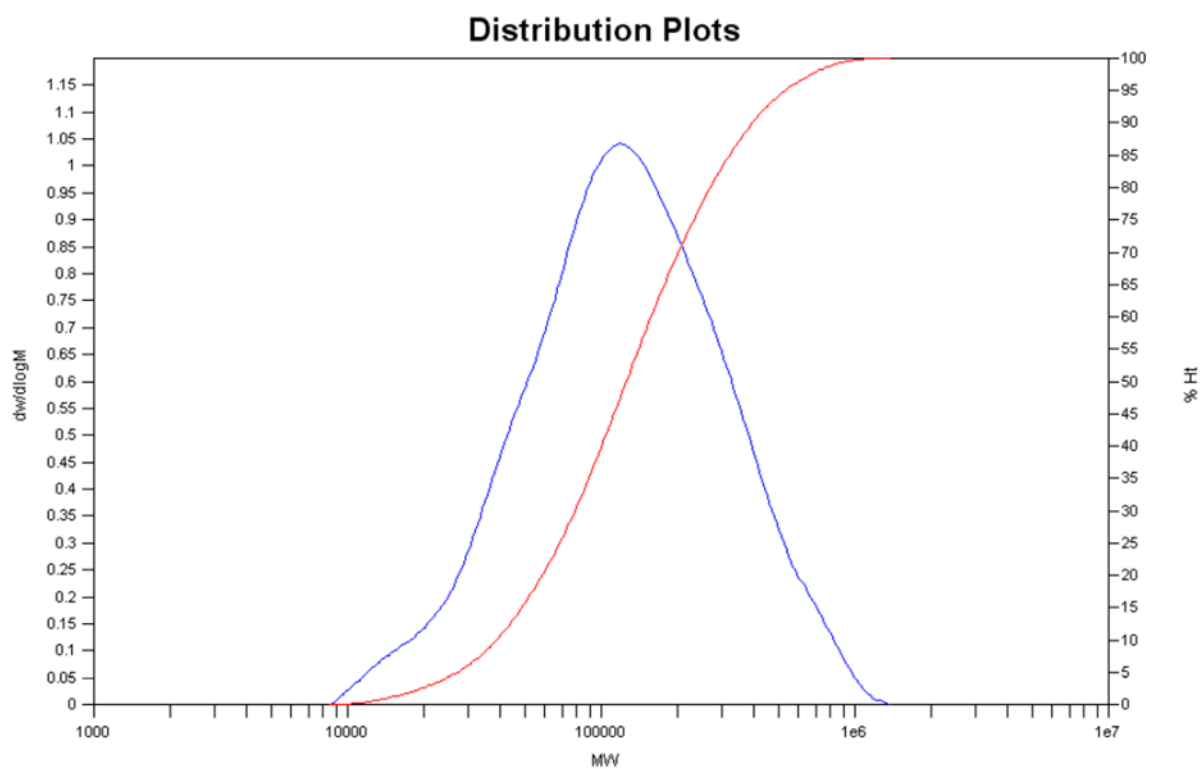
Slika 3.5.1. Kromatogram uzorka K8



Slika 3.5.2. Raspodjela molekularnih masa uzorka K8



Slika 3.5.3. Kromatogram uzorka K10



Slika 3.5.4. Raspodjela molekularnih masa uzorka K10

Tablica 3.5.1. Parametri raspodjele molekulskih masa (prosjeci i disperznost) uzoraka K8 i K10

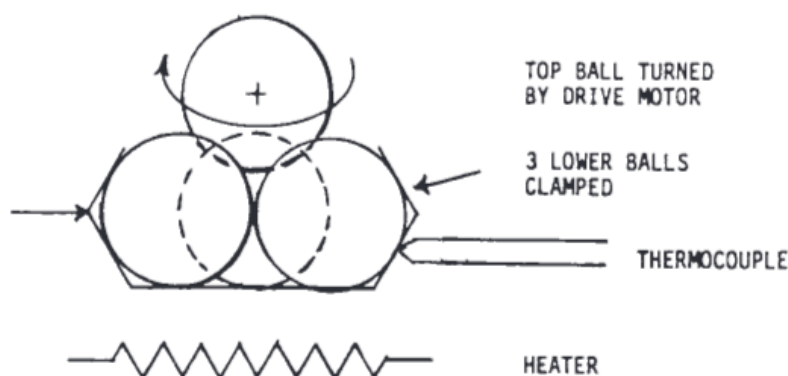
	M_n / g mol^{-1}	M_w / g mol^{-1}	M_z / g mol^{-1}	PD
K8	116582	265647	549123	2,2786
K10	81964	178231	332796	2,1745

Uzorak K8 ima veću molekulsku masu i indeks polidisperznosti od uzorka K10.

3.6. Ispitivanje otpornosti na trošenje

Ova metoda obuhvaća postupak za preliminarnu procjenu otpornosti na trošenje pomoću uređaja “4 kuglice” prema normi ASTM D 4172. Trošenje je postupni gubitak materijala s površine čvrstoga tijela zbog dinamičnoga dodira s drugim tijelom, fluidom ili česticama.

Tri čelične kuglice promjera 12,7 mm zajedno su stegnute i prekrivene mazivom koje se ispituje. Četvrta čelična kugla promjera 12,7 mm, koja se naziva gornja kugla, pritisne se snagom od 147 ili 392 N u šupljinu formiranu pomoću tri stegnute kuglice, tako da se ostvari kontakt u tri točke. Temperatura ispitnog maziva se regulira na 75 °C, a zatim se gornja kuglica zakreće na 1200 min^{-1} u trajanju od 60 minuta. Maziva se uspoređuju korištenjem prosječne veličine promjera ožiljaka koji se nalaze na tri donje stegnute kuglice.



Slika 3.6.1. Shematski prikaz principa rada tribološkog uređaja s “4 kuglice”

U nastavku istraživanja istražiti će se maziva svojstva pripremljenih nanofluida.

4. ZAKLJUČAK

U prvoj fazi eksperimenata pripremljeni su nanofluidi s PAO 4 uljem kao baznim fluidom, u koji su dodane neoksidirane višestjenčane ugljikove nanocijevi s različitim koncentracijama (od 0,1 do 1 mas.%), a kao površinski aktivne tvari korišteni su polimerni aditivi K8 i K10 na osnovi metakrilata. U drugoj fazi eksperimenta korištene su oksidirane višestjenčane ugljikove nanocijevi.

Vizualnim pregledom i spektrofotometrijskim mjerenjima utvrđeno je da pripremljeni nanofluidi pokazuju stabilnost kroz vremenski period od 30 dana za neoksidirane odnosno 35 dana za oksidirane nanočestice.

Raspršenost nanočestica je veća od 90 % za neoksidirane odnosno veća od 70 % za oksidirane nanočestice.

Reološka svojstva oksidiranih i neoksidiranih nanočestica se ne mijenjaju s povećanjem njihovog udjela, dok se toplinska vodljivost smanjuje s povećanjem udjela nanočestica. Mogući uzroci tome ponašanju su niska koncentracija dodanih nanocijevi, zatim anizotropija vodljivosti nanocijevi (unutar grafenskog sloja), kao i njihova moguća aglomeracija. Pokazalo se da oksidirane nanočestice imaju manji pad toplinske vodljivosti u odnosu na neoksidirane.

Iako nanofluidi donekle pokazuju smanjenu toplinsku vodljivost, imaju obećavajuću primjenu kao tekućina za obradu metala u slučaju dobrih mazivih svojstava.

5. LITERATURA

1. Advances in Transport Phenomena, 2009, Wang, L.
2. Koblinski, P., Prasher, R., Eapen, J.: Thermal conductance of nanofluids: is the controversy over? *J. Nanopart. Res.* 10, 1089–1097 (2008)
3. Nanodispersions, Tadros, Tharwat F., Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2016
4. Effects of Minimum Quantity Lubrication (MQL) in machining processes using conventional and nanofluid based cutting fluids: A comprehensive review, Sharma, A., K., Tiwari, A., K., Dixit, A., R., *Journal of Cleaner Production* 127 (2016) 1-18
5. Kamata, Y., Obikawa, T., 2007. High speed MQL finish-turning of Inconel 718 with different coated tools. *J. Mater. Process. Technol.* 192, 281-286
6. Šimunović, K., Šimunović, G., Sarić, T., 2015. Single and multiple goal optimization of structural steel face milling process considering different methods of cooling/lubricating. *J. Clean. Prod.* 94, 321-329
7. Hadad, M., Sadeghi, B., 2013. Minimum quantity lubrication-MQL turning of AISI4140 steel alloy. *J. Clean. Prod.* 54, 332-343
8. Shokoohi, Y., Khosrojerdi, E., Shiadhi, B.H.R., 2015. Machining and ecological effects of a new developed cutting fluid in combination with different cooling techniques on turning operation. *J. Clean. Prod.* 94, 330-339
9. Li, K.M., Lin, C.P., 2012. Study on minimum quantity lubrication in micro-grinding. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 62, 99-105
10. Kishawy, H.A., Dumitrescu, M., Ng, E.G., Elbestawi, M.A., 2005. Effect of coolant strategy on tool performance, chip morphology and surface quality during high-speed machining of A356 aluminium alloy. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 45, 219-227
11. Heinemann, R., Hinduja, S., Barrow, G., Petuelli, G., 2006. Effect of MQL on the tool life of small twist in deep-hole drilling. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 46, 1-6
12. Sharma, A.K., Tiwari, A.K., Dixit, A.R., 2015b. Improved machining performance with nanoparticle enriched cutting fluids under minimum quantity lubrication (MQL) technique: a review. *Mater. Today Proc.* 2 (4-5), 3545-3551.
13. Tiwari, A.K., Ghosh, P., Sarkar, J., 2012. Investigation of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. *J. Environ. Res. Dev.* 7 (2), 768-777
14. Rapoport, L., Leshchinsky, V., Lvovsky, M., Nepomnyashchy, O., Volovik, Y., Tenne, R., 2002. Mechanism of friction of fullerenes. *Ind. Lubr. Tribol.* 54, 171-176

15. Hu, Z.S., Lai, R., Lou, F., Wang, L.G., Chen, Z.L., Chen, G.X., Dong, J.X., 2002. Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive. *Wear* 252, 370-374
16. Tao, X., Jiazheng, Z., Kang, X., 1996. The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive, *J. Phys. D Appl. Phys.* 29, 2932-2937
17. Lee, K., Hwang, Y., Cheong, S., Choi, Y., Kwon, L., Lee, J., Kim, S.H., 2009. Understanding the role of nanoparticles in nano-oil lubrication. *Tribol. Lett.* 35, 127-131
18. Peng, D.X., Kang, Y., Hwang, R.M., Shyr, S.S., Chang, Y.P., 2009. Tribological properties of diamond and SiO₂ nanoparticles added in paraffin. *Tribol. Int.* 42, 911-917
19. Amrita, M., Srikant, R.R., Sitaramaraju, A.V., 2014. Performance Evaluation of Nanographite- Based Cutting Fluid in Machining Process. *Mater. Manu. Process.* 29, 600-605
20. Rao, S.N., Satyanarayana, B., 2011. Experimental estimation of tool wear and cutting temperatures in MQL using cutting fluids with CNT inclusion. *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 3 (4), 928-931
21. Sharma, P., Sidhu, B.S., Sharma, J., 2015c. Investigation of effects of nanofluids on turning of AISI D2 steel using minimum quantity lubrication. *J. Clean. Prod.* 108, 72-79
22. Prasad, M.M.S., Srikant, R.R., 2013. Performance evaluation of nano graphite inclusion in cutting fluids with MQL technique in turning of AISI 1040 steel. *Int. J. Res. Eng. Technol.* 2 (11), 381-393
23. Sayuti, M., Sarhan, A.A.D., Salem, F., 2014. Novel uses of SiO₂ nano-lubrication system in hard turning process of hardened steel AISI 4140 for less tool wear, surface roughness and oil consumption. *J. Clean. Prod.* 67, 265-276
24. Roy, S., Ghosh, A., 2013. High speed turning of AISI 4140 steel using nanofluid through twin jet SQL system. In: *ASME Int. Manu. Sci. Eng. Conference.* June 10-14
25. Saravanakumar, N., Prabu, L., Karthik, M., Rajamanickam, A., 2014. Experimental analysis on cutting fluid dispersed with silver nano particles. *J. Mech. Sci. Technol.* 28 (2), 645-651
26. Park, K.H., Ewald, B., Kwon, P.Y., 2011. Effect of nano-enhanced lubricant in minimum quantity lubrication balling milling. *J. Tribol.* 133, 1-8, 031803
27. Sarhan, A.A.D., Sayuti, M., Hamidi, M., 2012. Reduction of power and lubricant oil consumption in milling process using a new SiO₂ nano lubrication system. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 63, 505-512
28. Sayuti, M., Sarhan, A.A.D., Tanaka, T., Hamdi, M., Saito, Y., 2013a. Cutting force

reduction and surface quality improvement in machining of aerospace duralumin AL-2017-T4 using carbon onion nanolubrication system. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 65, 1493-1500

29. Rahmati, B., Sarhan, A.A.D., Sayuti, M., 2013. Morphology of surface generated by end milling AL6061-T6 using molybdenum disulfide (MoS₂) nanolubrication in end milling machining. *J. Clean. Prod.* 66, 685-691

30. Sayuti, M., Erh, O.M., Sarhan, A.A.D., Hamdi, M., 2013b. Investigation on the morphology of the machined surface in end milling of aerospace AL6061-T6 for novel uses of SiO₂ nanolubrication system. *J. Clean. Prod.* 66, 655-663

31. Rahmati, B., Sarhan, A.A.D., Sayuti, M., 2014. Investigating the optimum molybdenum disulfide (MoS₂) nanolubrication parameters in CNC milling of AL6061-T6 alloy. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 70 (5-8), 1143-1155

32. Nam, J.S., Kim, D.H., Chung, H., Lee, S.W., 2015. Optimization of environmentally benign micro-drilling process with nanofluid minimum quantity lubrication using response surface methodology and genetic algorithm. *J. Clean. Prod.* 102, 428-436

33. Najiha, M.S., Rahman, M.M., Kadirgama, K., 2016. Performance of water-based TiO₂ nanofluid during the minimum quantity lubrication machining of aluminium alloy, AA6061-T6. *J. Clean. Prod.*

34. Hadi, M., Atefi, R., 2015. Effect of minimum quantity lubrication with gamma-Al₂O₃ nanoparticles on surface roughness in milling AISI D3 steel. *Ind. J. Sci. Technol.* 8 (3), 296-300

35. Ooi, M.E., Sayuti, M., Sarhan, A.A.D., 2015. Fuzzy logic-based approach to investigate the novel uses of nano suspended lubrication in precise machining of aerospace AL tempered grade 606. *J. Clean. Prod.* 89, 286-295

36. Shen, B., Malshe, A.P., Kalita, P., Shih, A.J., 2008a. Performance of novel MoS₂ nanoparticles based grinding fluids in minimum quantity lubrication grinding. *Trans. North Am. Manuf. Res. Inst. SME* 36, 357-364

37. Kalita, P., Malshe, A.P., Kumar, S.A., Yoganath, V.G., Gurumurthy, T., 2012a. Study of specific energy and friction coefficient in minimum quantity lubrication grinding using oil-based nanolubricants. *J. Manuf. Process.* 14, 160-166

38. Lee, P.H., Nam, T.S., Li, C., Lee, S.W., 2010. Environmentally-friendly nano-fluid minimum quantity lubrication (MQL) meso-scale grinding process using nano-diamond particles. In: *International Conference on Manufacturing Automation (ICMA)*, Hong Kong, December 13-15, pp. 44-49

39. Shen, B., Shih, A.J., Tung, S.C., 2008b. Application of nanofluids in minimum quantity lubrication grinding. *Tribol. Trans.* 51, 730-737

40. Lee, P.H., Nam, J.S., Li, C., Lee, S.W., 2012. An experimental study on micro-grinding process with nanofluid minimum quantity lubrication (MQL). *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 13 (3), 331-338
41. Kalita, P., Malshe, A.P., Rajurkar, K.P., 2012b. Study of tribo-chemical lubricant film formation during application of nanolubricants in minimum quantity lubrication (MQL) grinding. *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 61, 327-330
42. Prabhu, S., Vinayagam, B.K., 2010. Nano surface generation of grinding process using carbon nano tubes. *Sadhana* 35 (6), 747-760
43. Zhang, Y., Li, C., Jia, D., Zhang, D., Zhang, X., 2015. Experimental evaluation of MoS₂ nanoparticles in jet MQL grinding with different types of vegetable oil as base oil. *J. Clean. Prod.* 87, 930-940
44. Nam, J.S., Lee, P.H., Lee, S.W., 2011. Experimental characterization of micro-drilling process using nanofluid minimum quantity lubrication. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 51, 649-652
- 45 . <https://blog.anton-paar.com/rheometers-what-do-they-measure-and-how-are-they-set-up/>
(pristup 26.kolovoza 2019.)