

Priprava i karakterizacija uljnih nanofluida s grafenom

Bogdan, Ana Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:637226>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Marija Bogdan

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA ULJNIH NANOFLUIDA S GRAFENOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Ante Jukić

izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac

Zagreb, srpanj 2016.

SAŽETAK

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA ULJNIH NANOFLUIDA S GRAFENOM

U ovom su radu provedena istraživanja utjecaja dodatka grafena kao punila u PAO ulje. Istraživanja su usmjerena ka postizanju što boljih toplinskih svojstava pri najmanjim koncentracijama grafena kako bi se stvorile homogene i stabilne suspenzije nanočestica. Eksperimentalni dio ovoga rada podijeljen je u dvije faze. U prvoj fazi pripremljeno je sedam nanofluida s različitim površinski aktivnim tvarima (PAT) radi ispitivanja kompatibilnosti između PAT i PAO 4 ulja s grafenom. U drugoj fazi također je pripremljeno sedam nanofluida sa onom površinski aktivnom tvari koja je pokazala najbolje rezultate, u ovom slučaju DPS. Cilj druge faze eksperimenta je ispitivanje utjecaja koncentracije dodanog grafena na različita svojstva nanofluida kao što su stabilnost, kontaktni kut, viskoznost, tribiološko svojstvo trošenja i toplinska vodljivost.

Radi određivanja stabilnosti nanofluida korišten je sedimentacijski test odnosno vizualna i instrumentalna metoda (UV/VIS spektrofotometrija). Vizualna metoda uključuje fotografiranje uzoraka kroz 60. dana, zatim proučavanje slika. Međutim, kako bi se sa sigurnošću utvrdila stabilnost nanofluida, snimani su UV/VIS apsorpcijski spektri uzoraka, a stabilnost je kasnije predočena i u obliku raspršenosti grafena u baznom fluidu.

Povećanjem udijela polimerne površinski aktivne tvari DPS, dolazi do porasta viskoznosti, ali i povećanja stabilnosti nanofluida. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta, pokazali su da metalna i staklena površina zatvaraju najmanji kontaktni kut s nanofluidom. Kontaktni kut na teflonskoj površini je veći zbog povećanja površinske energije. Toplinska vodljivost za sve uzorke nanofluida raste u usporedbi sa baznim fluidom, a test trošenja je pokazao da je trošenje uz nanofluid manje nego uz bazni PAO fluid.

Ključne riječi: nanofluidi, PAO sintetsko ulje, grafen, stabilnost, toplinska vodljivost, trošenje

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE IN OIL NANOFLUIDS

This work conducted research of the effects of adding graphene as a filler in the PAO oil. Research has been focused on achieving improved thermal properties with the lowest possible concentration of graphene in order to create homogeneous and stable suspension of nanoparticles in the base fluid. Experimental section is divided into two phases. In the first phase seven nanofluids were prepared with different surfactants (PAT) for the purpose of testing compatibility between PAT and PAO 4 oil with graphene. In the second phase, seven nanofluids were prepared with just one surfactant, which showed the best results, in this case the DPS. The goal of the second phase is the examination of the effects that the concentration of added graphene has on different nanofluids properties such as stability, contact angle, viscosity, wear properties and thermal conductivity.

To determine the stability of nanofluids sedimentation test was used both visual and instrumental method (UV / VIS spectrophotometry). The visual method involves photographing specimens through 60 days, then studying the images. In order to determine the stability with advanced security, nanofluids were shot in the UV / VIS absorption spectra of samples, and stability has been portrayed in the form of dispersion of graphene in the base fluid.

Increasing the ratio of the polymeric surfactant DPS, it raises the viscosity, and thus increases the stability of the system. Results of measuring the contact angle showed that the metal and glass surfaces close the smallest contact angle with the nanofluid. Contact angle on teflon surface is higher due to an increase in surface energy. Thermal conductivity of all samples of nanofluids is growing in comparison with the base fluid and the wear test shows that wear is a lot smaller with nanofluid, than with base PAO fluid.

Key words: nanofluids, PAO synthetic oil, graphene, stability, thermal conductivity, wear

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Nanofluidi.....	2
2.1.1. Stabilnost nanofluida.....	3
2.1.2. Viskoznost nanofluida.....	4
2.1.3. Toplinska vodljivost nanofluida	4
2.2. Alotropske modifikacije ugljika.....	5
2.2.1. Grafit	6
2.2.2. Grafen.....	7
3. EKSPERIMENTALNI DIO	9
3.1. Materijali	9
3.2. Metode.....	10
3.2.1. Homogeniziranje nanofluida ultrazvučnom sondom.....	10
3.2.2. Centrifugalna sedimentacija	11
3.2.3. Određivanje stabilnosti nanofluida UV/VIS spektrofotometrom	11
3.2.4. Određivanje viskoznosti	12
3.2.5. Određivanje kontaktnog kuta	13
3.2.6. Mjerenje toplinske vodljivosti	13
3.2.7. Ispitivanje tribološkog svojstva trošenja – uređaj s četiri kugle.....	14
3.3. Priprema nanofluida.....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1. Praćenje temperature i predane energije prilikom homogenizacije nanofluida.....	16
4.2. Određivanje stabilnosti nanofluida	17
4.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida u prvoj fazi eksperimenta	17
4.2.2. Određivanje stabilnosti nanofluida u drugoj fazi eksperimenata	32
4.3. Određivanje viskoznosti	41
4.4. Određivanje kontaktnog kuta.....	43
4.5. Ispitivanje tribološkog svojstva trošenja.....	49
4.6. Mjerenje toplinske vodljivosti	50
5. ZAKLJUČAK	54
6. SIMBOLI	55
7. LITERATURA.....	56
8. ŽIVOTOPIS	57

1. UVOD

Svijetu najpoznatiji kao suspenzije nanočestica veličine 1-100 nm u baznim otapalima, nanofluidi su doživjeli ogroman rast popularnosti otkako ih je otkrio Choi, 1995. U samo 2011. godini, bilo je gotovo 700 istraživačkih članaka u kojima se pojam nanofluid koristio u naslovu. Prvo desetljeće istraživanja nanofluida prvenstveno je bilo usmjereno na mjerenje i modeliranje temeljnih termofizičkih svojstva nanofluida kao što su toplinska vodljivost, gustoća, viskoznost, koeficijent prijenosa topline. Nedavna istraživanja, međutim, istražuju učinkovitost nanofluida u sasvim novim aplikacijama. Jedan od ciljeva pripreme nanofluida je postizanje boljih toplinskih svojstava u odnosu na čisti bazni fluid. Suspendirane nanočestice imaju veliku specifičnu površinu i visoki koeficijent toplinske vodljivosti, te mogu puno bolje provoditi toplinu od samog baznog fluida. Pojam "nanofluid" također označava smjesu kojoj svojstva i nanočestica i baznog ulja pridonose primjeni. Odnosno nanofluid se stvara kada su nanočestice kontrolirano raspršene u baznom fluidu, kako bi se poboljšala njegova svojstva.

U ovom su radu pripravljeni i karakterizirani nanofluidi s polialfaolefinskim uljem (PAO 4) kao baznim fluidom u koje je dodan grafen te različite površinski aktivne tvari (PAT). U prvoj fazi eksperimenata određivalo se koja od površinski aktivnih tvari za PAO 4 ulje omogućuje najveću stabilnost nanofluida. U drugoj fazi se istraživao utjecaj količine grafena i koncentracije odabrane površinski aktivne tvari na stabilnost sustava, određivanjem viskoznosti, toplinske vodljivosti, otpornosti na trošenje te kontaktnog kuta pripremljenih nanofluida.

2. OPĆI DIO

2.1. Nanofluidi

Nanofluidi su koloidne suspenzije nanočestica, veličine do 100 nm, u baznim fluidima kao što su ulje, voda i druga otapala (glikoli). Oni su nova generacija fluida za prijenos topline, a najčešće korištene raspršene nanočestice su metali, metalni oksidi, ugljikove nanocijevi, grafen. Dodatkom nanomaterijala u bazni fluid može doći do velikih promjena u fizičkim svojstvima, kao što su viskoznost, gustoća te toplinska vodljivost.¹ Choi je bio prvi znanstvenik koji je upoznao znanstvenu zajednicu s nanofluidima te je napravio prvo mjerenje toplinske vodljivosti nanofluida. Od tada se provodi veliki broj eksperimentalnih i teorijskih istraživanja na ovu temu. Kod nanofluida, čak i relativno male količine suspendiranih nanočestica mogu znatno povećati prijenos topline u baznom fluidu. Razlog tome je povećanje specifične površine fluida, toplinske vodljivosti te sudari između čestica i fluida zbog suspenzije nanočestica.² Primjenom jedinstvenih obilježja nanočestica, postiže se glavni cilj pripreme nanofluida koji uključuje postizanje poboljšanih toplinskih svojstava pri najmanjim mogućim koncentracijama radi stvaranja homogenih i stabilnih suspenzija nanočestica u baznom fluidu. Nanofluidi mogu imati tri poželjne karakteristike za jedan energetski sustav:

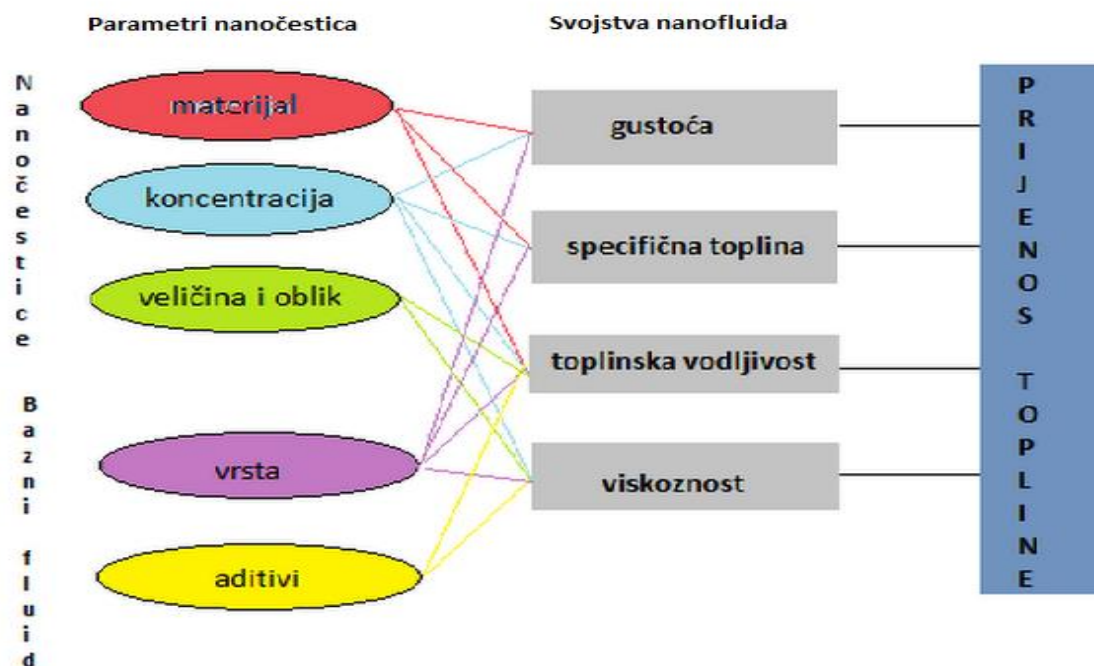
- Povećanu toplinsku vodljivost pri niskim koncentracijama nanočestica.
- Toplinsku vodljivost značajno ovisnu o temperaturi.
- Nelinearno povećanje toplinske vodljivosti s koncentracijom nanočestica.³

U tablici 2.1.1. prikazane su vrijednosti toplinske vodljivosti za određene materijale.

Tablica 2.1.1. Toplinska vodljivost materijala

Materijal	Vrsta	Toplinska vodljivost, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
Ugljik	Dijamant	2300
	Grafit	110-190
	Nanocijevi	1800-3500
Metali	Srebro	429
	Bakar	401
	Aluminij	237
	Nikal	158
	Kapljevine	
	Voda	0,613
	Motorno ulje	0,253
	Etilen glikol	0,145

Na slici 2.1.1. prikazan je utjecaj određenih parametara koje karakteriziraju nanočestice i svojstava koji opisuju nanofluide, na prijenos topline.



Slika 2.1.1. Utjecaj parametara i svojstava na prijenos topline

2.1.1. Stabilnost nanofluida

Kako bi nanofluid bio stabilan potrebno je smanjiti brzinu sedimentacije suspendiranih čestica odabirom odgovarajuće površinski aktivne tvari, baznog fluida i nanočestica. Pokretačka sila kod sedimentacije je rezultat gravitacije ili centrifugalnog djelovanja. Visoka toplinska vodljivost i stabilnost oduvijek su bili poželjni za prijenos topline kod nanofluida. Stalni međusobni sudari i velike površine nanočestica zbog Brownovog gibanja, u baznom fluidu uzrokuju jake interakcije preko van der Waalsovih sila. Sudari nanočestica uzrokuju proces aglomeracije, pri kojem nastaju velike čestice, koje se zbog svoje mase ne mogu održati u suspenzijama s Brownovim gibanjem. U procesu aglomeracije mogu nastati meki i tvrdi aglomerati. Mekci aglomerati, koji su povezani slabim van der Waalsonim silama, mogu se razbiti ultrazvučnom homogenizacijom, dok tvrde aglomerate zbog jakih kemijskih veza, nije moguće razbiti tako jednostavnim postupcima. Približna brzina taloženja nanočestica (v_s) se može izračunati pomoću Stokesovog zakona u kojem je g gravitacijska akceleracija. Iz jednadžbe vidimo da se stabilnost suspenzije može poboljšati na više načina: ako su gustoća čestica (ρ_s) i gustoća fluida (ρ_f) približno jednake, ako je viskoznost suspenzije (μ) velika i ako je polumjer nanočestica (r) malen.⁴

$$v_s = \frac{2}{9} \left(\frac{\rho_f - \rho_s}{\mu} \right) r^2 g \quad (1)$$

2.1.2. Viskoznost nanofluida

Viskoznost je jedno od najvažnijih svojstava svakog fluida, a predstavlja mjeru unutrašnjeg trenja koje se javlja kao otpor na promjenu položaja molekula pri strujanju tekućina kada na njih djeluje smično naprezanje. Postoje dvije vrste viskoznosti: dinamička (η) i kinematička (ν) viskoznost.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

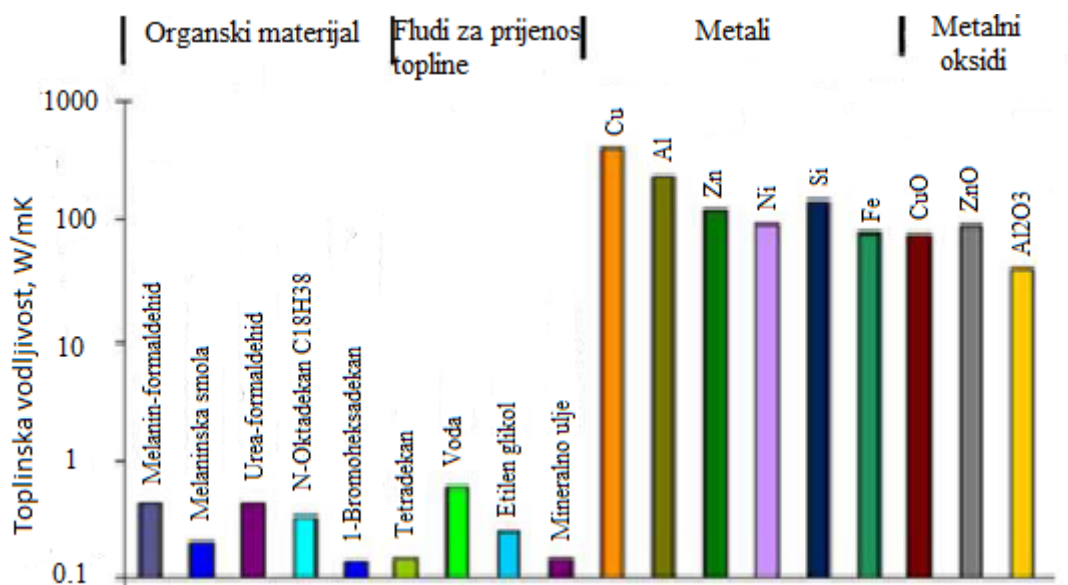
Dinamička viskoznost (η) je omjer primijenjenog smičnog naprezanja i gradijenta brzine smicanja, dok je kinematička viskoznost (ν) mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije. Viskoznost većine tekućina značajno ovisi o temperaturi i inače se smanjuje s povećanjem temperature. Veličina nanočestica također utječe na viskoznost nanofluida. Kod suspenzija s istom koncentracijom i materijalom nanočestica, ali različitih veličina, primijećeno je da viskoznost suspenzija raste kako se veličina čestica smanjuje.⁵

2.1.3. Toplinska vodljivost nanofluida

Toplinska vodljivost nanofluida ovisi o različitim karakteristikama kao što su temperatura, aditivi, vrsta baznog fluida, volumni udio nanočestica, vrsti, veličini te obliku nanočestica. Karakteristike prijenosa nanofluida kao toplinska vodljivost i viskoznost ne ovise samo o volumnom udjelu nanočestica, nego i u velikoj mjeri o ostalim parametrima kao što su oblik i veličina nanočestica, vrsta površinski aktivne tvari i različite kombinacije smjese. Varijacije temperature dramatično utječu na Brownovo gibanje i grupiranje nanočestica, mijenjajući vrijednost toplinske vodljivosti. Istraživanja su pokazala da ne dolazi do povećanja toplinske vodljivosti nanofluida iznad 90 °C. Rezultati ispitivanja nanofluida često daju nepredvidljive rezultate, zbog utjecaja sljedećih zakonitosti.

- Toplinska vodljivost nanofluida se povećava linearno s koncentracijom nanočestica.
- Metalne nanočestice imaju bolju izvedbu od metalnih-oksida.
- Povećanje toplinske vodljivosti nanofluida je veće što je manja veličina nanočestica.
- Cilindrične nanočestice imaju bolju izvedbu od sferičnih.
- Grupiranje čestica ima važnu ulogu na smanjenje toplinske vodljivosti.
- Uporaba aditiva i površinski aktivnih tvari mijenja pH vrijednost nanofluida.⁶

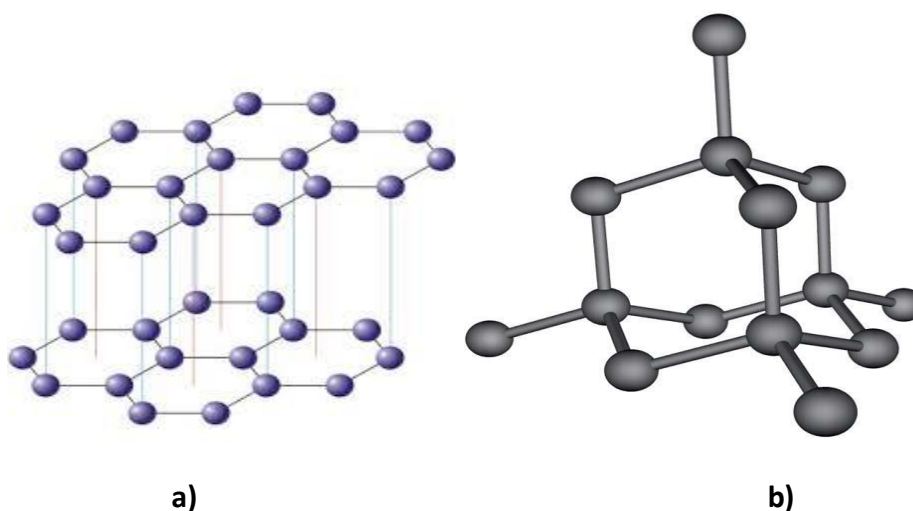
Zbog primjene površinski aktivnih tvari i aditiva, pH vrijednost nanofluida snažno utječe na toplinsku vodljivost i stabilnost suspenzija. Za pH vrijednost 8.0-9.0, toplinska vodljivost nanofluida na osnovi vode je viša nego u bilo kojeg drugog baznog fluida. Toplinska vodljivost vode iznosi 0,6 W m⁻¹ K⁻¹ pri sobnoj temperaturi, dok par redova veličina veću toplinsku vodljivost imaju metali i metalni oksidi, prikazano na slici 2.1.2.⁷

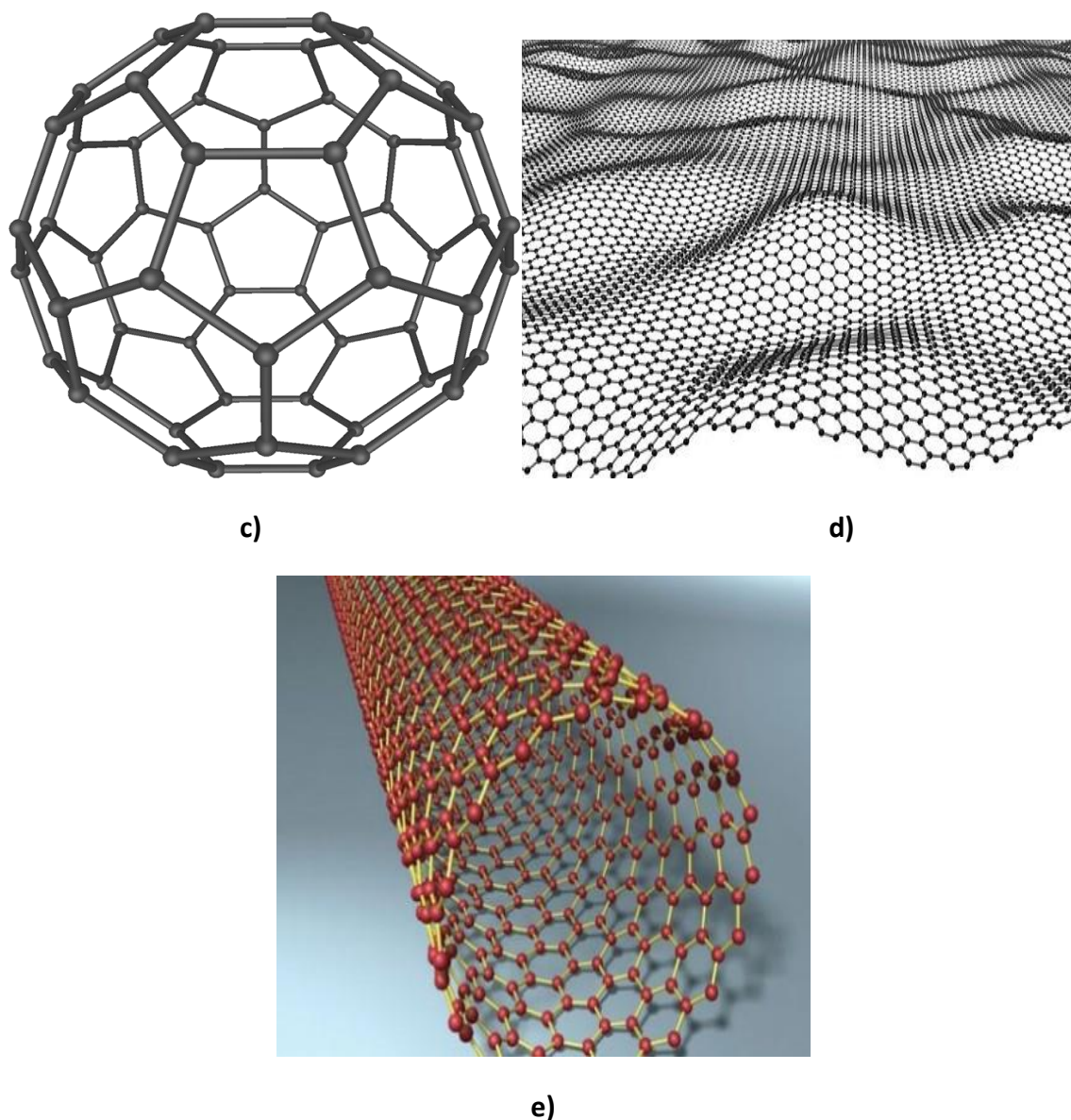


Slika 2.1.2. Toplinska vodljivost metala koji se često koriste za prijenos topline

2.2. Alotropske modifikacije ugljika

Ugljik, šesti element periodnog sustava elemenata, je uistinu izvanredan zbog svoje sposobnosti vezanja za istovrsne i druge kemijske elemente na različite načine, i zbog toga predstavlja osnovu organske kemije i života. U prirodi je dostupan kao ugljen ili kao prirodni grafit, te u manjim količinama kao dijamant. Dijamantu i grafitu, kao najpoznatijim alotropskim modifikacijama ugljika, 1985. godine pridružuje se fuller (C₆₀, C₇₀).⁸ Na slici 2.2.1. prikazane su neke od alotropskih modifikacija ugljika.





Slika 2.2.1. Alotropske modifikacije ugljika: a) dijamant, b) grafit, c) Buckminster fulleren C_{60} , d) grafen, e) nanocijevi.

2.2.1. Grafit

Grafit je alotropska modifikacija ugljika listaste makromolekulne strukture. Svaki list grafita sadrži heksagonski poredane atome ugljika, a svaki od njih je povezan s tri susjedna C-atoma kovalentnim vezama. Razmak između susjednih listova ili takozvanih grafenskih ravnina je 0,335 nm, što je oko 2,4 puta više od udaljenosti između susjednih ugljikovih atoma unutar pojedine ravnine (0,142 nm). Između susjednih listova grafita postoje slabe Van der Waalsove sile koje dopuštaju određenim atomima, molekulama i ionima da se smjeste u međuslojni prostor grafita povećavajući međuslojni razmak. Odlike grafita su odlična toplinska i električna provodnost te niska cijena.⁹ Veze između grafitnih slojeva mogu se prekinuti nekim jakim oksidacijskim sredstvima, a rezultat toga je nastajanje grafitnog oksida. Struktura grafita je zadržana i u grafitnom oksidu, ali je njegov aromatski karakter

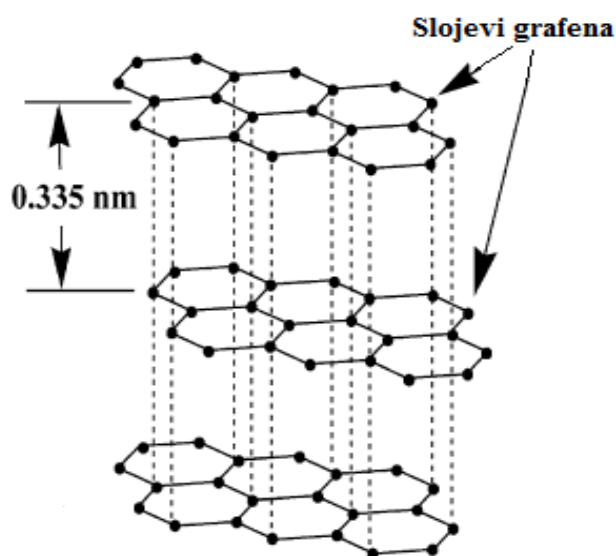
djelomično izgubljen. Zahvaljujući funkcionalnim skupinama ugrađenima u ugljikove listove, grafitni oksid je polaran i hidrofilan. Na slici 2.2.2. prikazan je grafit.



Slika 2.2.2. Grafit

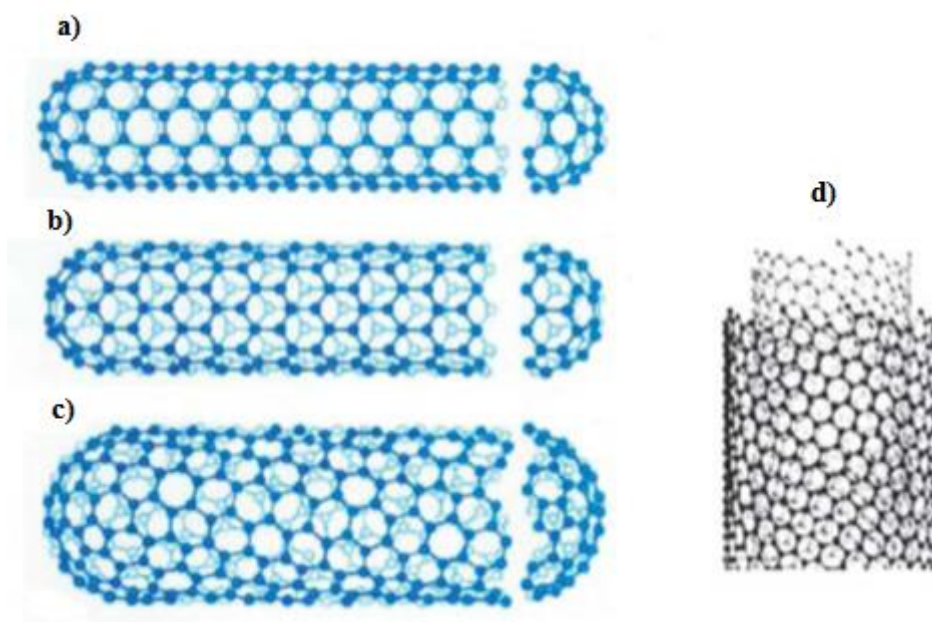
2.2.2. Grafen

Grafen se pojavio na svjetskoj znanstvenoj sceni kao novo čudo od materijala, 2004. godine. Nobelovu nagradu za otkriće grafena dobili su Andrei Geim i Novoselov Kostja, 6 godina nakon njegovog otkrića. Cilj njihova istraživanja je bio odvajanje samo jednog sloja grafita, danas poznatog kao grafen.¹⁰ Grafen je dvodimenzionalna ugljikova struktura debljine jednog atoma. Za njegovo izdvajanje su rabili ljepljivu traku i tako prvi put dobili minijaturne fragmente tog materijala. Glavne karakteristike grafena su prozirnost, gustoća, čvrstoća i dobra vodljivost struje i topline. Kemijska redukcija grafen oksida je najčešća tehnika za regeneraciju grafenske elektroničke strukture. Elektronička svojstva grafena snažno ovise o broju grafenskih slojeva. Dvodimenzionalni ugljikovi materijal poput grafena, grafen oksida, te reduciranog grafen oksida nastavljaju privlačiti pozornost zbog svojih izvanrednih svojstava. Oni predstavljaju buduće nanoelektroničke komponente, visoko toplinski provodne materijale, sustave za pohranu energije i nano-bio hibride. Oksidacija grafita dovodi i do stvaranja grafen oksida. Grafen oksid često stvara aglomerate, zbog svoje svoje hidrofobne naravi, osim ako nije stabiliziran u otopini pomoću površinski aktivnih tvari, polimera ili biomolekula. Kontrolirana kemijska modifikacija grafenskih slojeva može dati dovoljnu topljivost potrebnu za pripremu raznih materijala i u isto vrijeme očuvati svoja elektronički, toplinska i mehanička svojstva.¹¹ Na slici 2.2.3. prikazana je struktura grafena.



Slika 2.2.3. Struktura grafena

Ugljikove nanocijevi mogu se zamisliti kao grafenske ravnine smotane u cilindre. Cilindri su tipično zatvoreni na krajevima polu-fulerenskim strukturama. Promjer ugljikovih nanocijevi može biti različit (od nanometra do desetaka nanometara), a duljina im može dosegnuti i centimetar. Neki ih smatraju posebnim oblicima fullerena. Ugljikove nanocijevi mogu biti jednostjenčane (SWCNT) i višestjenčane (MWCNT). Prve ugljikove nanocijevi, koje je 1993. otkrio Iijima, imale su višezidnu strukturu načinjenu od koncentričnih nanocijevi s konstantnim razmakom.¹² Na slici 2.2.3. prikazan je shematski prikaz zamotavanja heksagonskih grafenskih listova u nanocijevi različitih morfologija.



Slika 2.2.3. Shematski prikaz *zamotavanja* heksagonskih grafenskih listova u nanocijevi: a) fotelja, b) cik-cak c) kiralna d) shematski prikaz višestjenčane nanocijevi

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovoga rada proveden je u dvije faze radi postizanja različitih ciljeva, korištenjem niza materijala i metoda. U prvoj fazi cilj je bio pronaći površinski aktivnu tvar koja omogućuje najveću stabilnost nanofluida, dok je u drugoj fazi cilj bio istražiti kako omjer koncentracija nanočestica i najbolje površinski aktivne tvari utječe na sljedeća svojstva: kontaktni kut, toplinsku vodljivost i tribološko trošenje te viskoznost.

3.1. Materijali

Za pripravu nanofluida korišteni su sljedeći materijali:

Bazni fluid:

PAO 4 sintetsko ulje (INA – Maziva Zagreb)

η (40 °C) = 18,75 mm²/s, η (100 °C) = 4,142 mm²/s, ρ = 0,8203 g/cm³

Površinski aktivne tvari:

TWEEN® 20 (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, SAD); ρ = 1,095 g/cm³ pri 25 °C

TRITON X-100™ (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, SAD); ρ = 1,065 g/cm³ pri 25 °C

PA - polimerni aditiv na osnovi metakrilata, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

PS - polimerni aditiv na osnovi metakrilata i stirena, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

DPA - disperzantni polimerni aditiv na osnovi metakrilata, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

DPS - disperzantni polimerni aditiv na osnovi metakrilata i stirena, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

3.2. Metode

Na samom početku ovoga istraživanja pripremljeni su nanofluidi ultrazvučnim homogeniziranjem, uz konstantno praćenje rasta energije i temperature s obzirom na vrijeme. Taloženjem je pomoću gravitacijske i centrifugalne sile određena stabilnost tih nanofluida. Takvi uzorci zatim su fotografirani, nakon čega je snimljen i UV/VIS apsorpcijski spektar u vremenu od 0 do 90 minuta centrifugiranja i od 0 do 60 dana stajanja. Onim nanofluidima koji su se pokazali najstabilniji, ispitani su kontaktni kut, toplinska vodljivost, tribološko svojstvo trošenja, dok je otopini PAO 4 ulja i različitih površinski aktivnih tvari, određena i viskoznost.

3.2.1. Homogeniziranje nanofluida ultrazvučnom sondom

Ultrazvučna homogenizacija nanofluida izvedena je korištenjem Sonoplus HD 34000 ultrazvučne sonde (Slika 3.2.1.). Ovaj uređaj koristi frekvenciju od 20 kHz, a raspon snage mu je od 60 – 300 W. Temperature pri kojima radi se kreću u rasponu od 0 do 120 °C, a koristi se za homogenizaciju volumena od 100 – 2500 ml. Korištena snaga za homogenizaciju pripremljenih nanofluida je 200 W u vremenu od oko 12 minuta.



Slika 3.2.1. Ultrazvučna sonda Sonoplus HD 34000

3.2.2. Centrifugalna sedimentacija

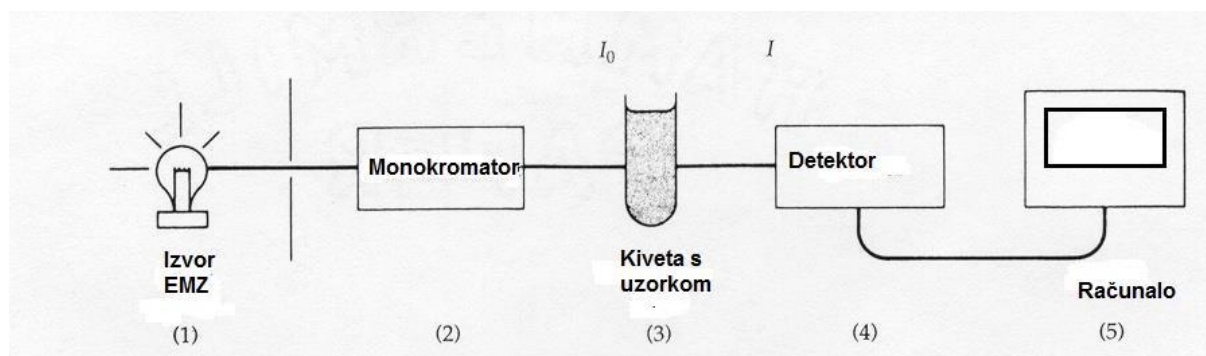
Djelovanjem centrifugalne sile uzorci su sedimentirali pri 1500 okretaja u minuti u vremenu od 15 do 90 minuta. Centrifuga je korištena kako bi vjerodostojno prikazala sedimentaciju nanofluida kroz duži vremenski period, jer pri djelovanju centrifugalne sile nanočestice brže talože i tako daju realnu sliku o dugoročnoj stabilnosti nanofluida.

3.2.3. Određivanje stabilnosti nanofluida UV/VIS spektrofotometrom

Spektrofotometar je instrument koji se koristi za mjerenje količine svjetla koju apsorbira neka vrsta molekula u otopini. Mjerenje je provedeno na uređaju Shimadzu UV-1650 PC spectrophotometer. Apsorpcijska metoda zasniva se na Lambert-Beerovom zakonu koji daje funkcijski odnos između veličine mjerene apsorpcijom metodom (A) i veličine koja se određuje odnosno koncentracije tvari (c). Posljedica međudjelovanja fotona i čestica koje apsorbiraju jest smanjenje snage snopa s P_0 na P .¹¹ Lambert-Beerova jednačba glasi:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = b \cdot c \cdot \varepsilon \quad (3)$$

U jednačbi je prikazana apsorbancija na danoj valnoj duljini svjetlosti A , molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$) ε , duljina puta svjetlosti kroz uzorak b , dok je c koncentracija tvari u otopini (mg cm^{-3}). Na slici 3.2.2. prikazana je shema UV/VIS spektrofotometra. Spektrofotometar radi tako da iz izvora elektromagnetskog zračenja (1) svjetlost prolazi kroz monokromator (2) koji odabire odgovarajuću valnu duljinu svjetlosti. U ovom eksperimentu korištene su valne duljine od 400 do 700 nm. Zatim svjetlost prolazi kroz uzorak (3), nakon kojeg dolazi do detektora (4). Ovisno o koncentraciji čestica intenzitet upadnog zračenja će se smanjiti. Smanjenje intenziteta upadnog zračenja registrira detektor, te šalje podatke u računalo (5) na kojem se oni analiziraju.



Slika 3.2.2. Shema spektrofotometra

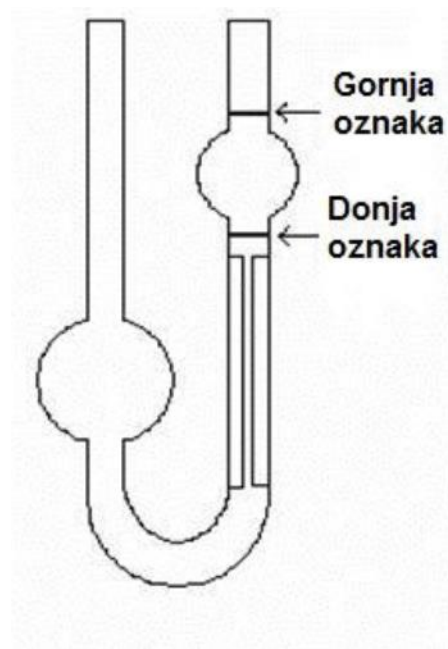
Molarni ekstinkcijski koeficijent na 660 nm iznosi $\varepsilon_1 = 24,6 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ i $\varepsilon_2 = 66 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ prema Lambert-Beerovom zakonu.¹³

3.2.4. Određivanje viskoznosti

Viskoznost se općenito definira kao mjera unutarnjeg otpora gibanju kapljevine kojeg uzrokuju kohezivne sile među molekulama ili molekulskim nakupinama. Postoje dinamička i kinematička viskoznost. Dinamička ili apsolutna viskoznost definira se kao omjer primjenjenog smičnog naprezanja i gradijenta brzine smicanja (Pa s). Kinematička viskoznost je mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije. Određuje se mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija, a predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i gustoće (η/ρ), a jedinica u SI sustavu je (m^2/s).¹⁵ Viskozimetar (3.2.3.) se prvo napuni kapljevinom te se uroni u kupelj u kojoj je temperatura 40°C . Zatim se mjeri vrijeme potrebno da kapljevina prođe od gornje oznake do donje oznake. Vrijednost kinematičke viskoznosti računa se prema jednadžbi:

$$\nu = C \cdot t \quad (4)$$

gdje je ν - kinematička viskoznost, $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$, C - baždarna konstanta viskozimetra, $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$, t - vrijeme protoka, s.



Slika 3.2.3. Shema staklenog kapilarnog viskozimetra po Cannon-Fenskeu

3.2.5. Određivanje kontaktnog kuta

Goniometar je uređaj za mjerenje kontaktnog kuta testnih kapljevina na podlozi. Uređaj je opremljen programskom podrškom za izračunavanje slobodne energije površine krutine kao i njenih komponenata (npr. disperzne, polarne i komponente vodikovih veza, udjele kisele i bazne komponente). Početna točka računanja je uvijek Young-Dupreova jednadžba ravnoteže sila u točki triju faza između kapljevine, krutine i plina.¹⁶ Za maziva je najbitnije da je kontaktni kut što manji, odnosno da je kvašenje krutine što veće, kako bi se površine na koje je nanešeno mazivo mogle što bolje zaštititi. Uređaj za mjerenje kontaktnog kuta zove se OCAH 200 Data Physics Contact Angle System (Slika 3.2.4.). Mjerenje je izvedeno tako da se na površinu ispitivane podloge (teflon, staklo i metal) ispušta kap nanofluida te se nakon 20 sekundi fotografira uzorak. Kontaktni kut se određuje računalnom obradom na granici faza čvrsto-kapljevito-plinovito. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi (25 – 28 °C).



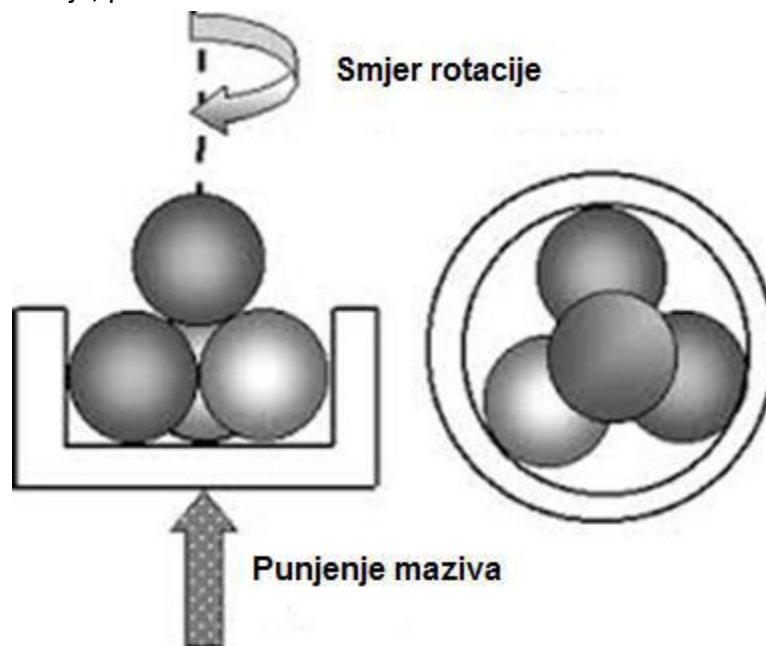
Slika 3.2.4. OCAH 200 Data Physics Contact Angle System

3.2.6. Mjerenje toplinske vodljivosti

Toplinska vodljivost ili provodnost je fizikalna veličina koja se definira kao količina topline koja se prenese, pri standardnim uvjetima u smjeru okomitom na površinu, pri razlici temperatura od 1 K. Toplinska provodnost mjerena je uređajem Linseis - THB (Transient Hot Bridge) kojem je područje mjerenja između 0,01 i 1 W m⁻¹ K⁻¹ s točnošću većom od 2 % te pri temperaturama od –150 °C do 200 °C. Korišten je senzor THB6K98 s vremenom mjerenja od 33 s i strujom jakosti 0,078 A. Senzor se uroni u uzorak pri čemu uređaj ispušta toplinski impuls u otopinu i mjeri toplinsku provodnost, porast temperature i vrijeme. Konačna vrijednost toplinske vodljivosti mjeri se pomoću algoritma.

3.2.7. Ispitivanje tribološkog svojstva trošenja – uređaj s četiri kugle

Trošenje kao uzrok oštećenja površine ili odstranjenja materijala s jedne ili s obje od dviju čvrstih površina koje su u kontaktu tijekom gibanja, predstavlja jedan od najznačajnijih triboloških fenomena. Uređaj s 4 kuglice sastoji se od jedne rotirajuće i tri nepomične kuglice, koje su napravljene od istog materijala i istih su dimenzija. Nalaze se u obliku tetraedra. Uređaj se koristi za određivanje otpornosti mazivog sloja na opterećenje u mješovitim i blagim graničnim uvjetima podmazivanja. Ispitivanje traje jedan sat, uz konstantno opterećenje kuglica i povišenu temperaturu. Mjere se tragovi istrošenja donjih triju kuglica, a rezultat se iskazuje kao srednji promjer istrošenja u mm. Istrošenje kuglica je izravni pokazatelj otpornosti mazivog sloja na opterećenje: što je vrijednost srednjeg promjera manja, otpornost mazivog sloja je veća.¹⁷ Ovaj uređaj pokazuje otpornost ispitanih formulacija na trošenje, prema metodi ASTM D 4172.



Slika 3.2.5. Raspored kuglica u uređaju s četiri kuglice

3.3. Priprema nanofluida

U prvoj fazi eksperimenta pripremljeno je sedam nanofluida s jednakim udjelom grafena. U tablici 3.3.1. prikazan je sastav pripremljenih nanofluida.

Tablica 3.3.1. Sastavi nanofluida pripremljenih u prvoj fazi eksperimenta

Broj uzorka	Ime uzorka	Bazni fluid	Površinski aktivna tvar / mas. %	m (grafen) / mg	m (PAT) / mg
1	P4G13	PAO 4		13	
2	P4TXG13	PAO 4	TX100 0,1 mas. %	13	260
3	P4TWG13	PAO 4	TW20 0,1 mas. %	13	260
4	P4PSG13	PAO 4	PSAMA 0,1 mas. %	13	260
5	P4PAG13	PAO 4	PAMA 0,1 mas. %	13	260
6	P4DPSG13	PAO 4	D-PSAMA 0,1 mas. %	13	260
7	P4DPAG13	PAO 4	D-PAMA 0,1 mas. %	13	260

Nanofluidi su pripremljeni na način da se u 260 g PAO 4 ulja dodala odgovarajuća količina površinski aktivne tvari nakon čega je uslijedilo miješanje pomoću magnetske miješalice. Nakon miješanja koje je trajalo 4 dana u homogeniziranu otopinu je dodano 13 mg grafena. Pripremljena otopina se zatim homogenizirala korištenjem ultrazvučne sonde pri čemu se pratila temperatura i predana energija. Za nastavak eksperimenta bilo je potrebno izabrati najstabilniji sustav s kojim je dalje pripremljeno osam novih nanofluida. U tablici 3.3.2. prikazani su sastavi tako pripremljenih nanofluida.

Priprema nanofluida u drugoj fazi eksperimenta tekla je slično kao i u prvoj fazi eksperimenta. Koristeći magnetsku miješalicu, otopina PAO 4 ulja (260 g) i DPS-a kao najstabilnijeg sustava (260-2600 mg), miješala se 3 dana. U homogenu su otopinu zatim dodane odgovarajuće količine grafena (6-260 mg), nakon čega je uslijedilo ultrazvučno homogeniziranje. Dobiveni su homogenizirani nanofluidi čiji je sastav prikazan u tablici 3.3.2.

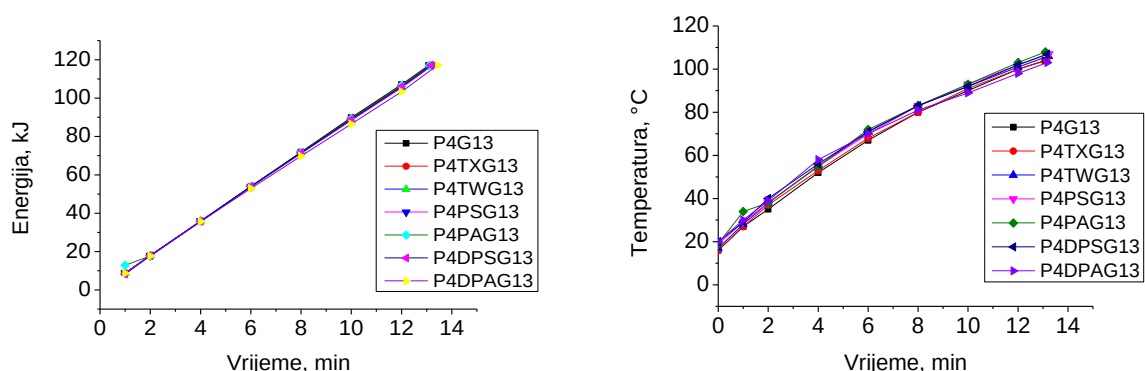
Tablica 3.3.2. Sastav nanofluida pripremljenih u drugoj fazi eksperimenta

Broj uzorka	Ime uzorka	Bazni fluid	Površinski aktivna tvar / mas. %	m (grafen) / mg	m (PAT) / mg
1	P4DPSG6	PAO 4	0,10	6	260
2	P4DPSG13	PAO 4	0,10	13	260
3	P4DPSG26	PAO 4	0,10	26	260
4	P4DPSG130	PAO 4	0,10	130	260
5	P4DPSG260	PAO 4	0,10	260	260
6	P4DPSG260(0,5)	PAO 4	0,50	260	1300
7	P4DPSG260(1)	PAO 4	1,0	260	2600

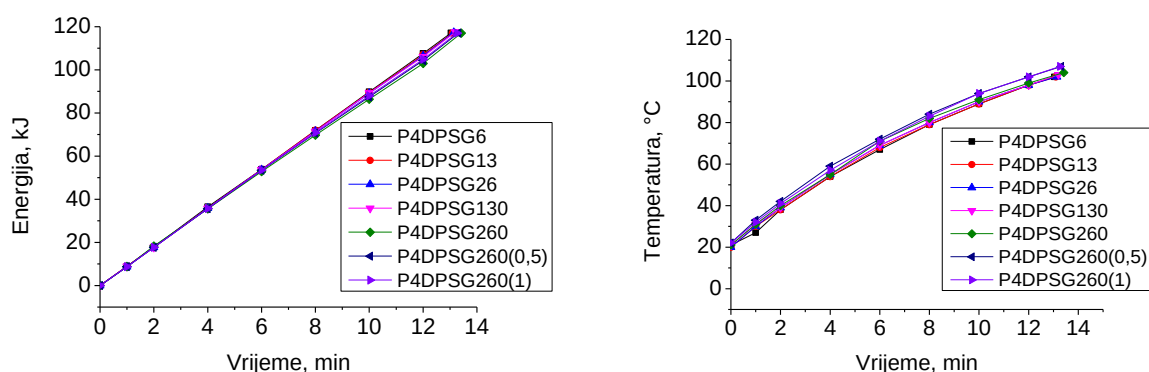
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Praćenje temperature i predane energije prilikom homogenizacije nanofluida

Za dobivanje homogenih nanofluida u obje faze eksperimenta korištena je ultrazvučna sonda. Prilikom homogeniziranja pratila se promjena temperature i energije. Slike 4.1.1. i 4.1.2. prikazuju predanu energiju i odgovarajuće temperature koje su postignute tijekom homogeniziranja nanofluida.



Slika 4.1.1. Predana energija (lijevo) i postignuta temperatura (desno) prilikom ultrazvučne homogenizacije (prvi niz eksperimenata)



Slika 4.1.2. Predana energija (lijevo) i postignuta temperatura (desno) prilikom ultrazvučne homogenizacije (drugi niz eksperimenata)

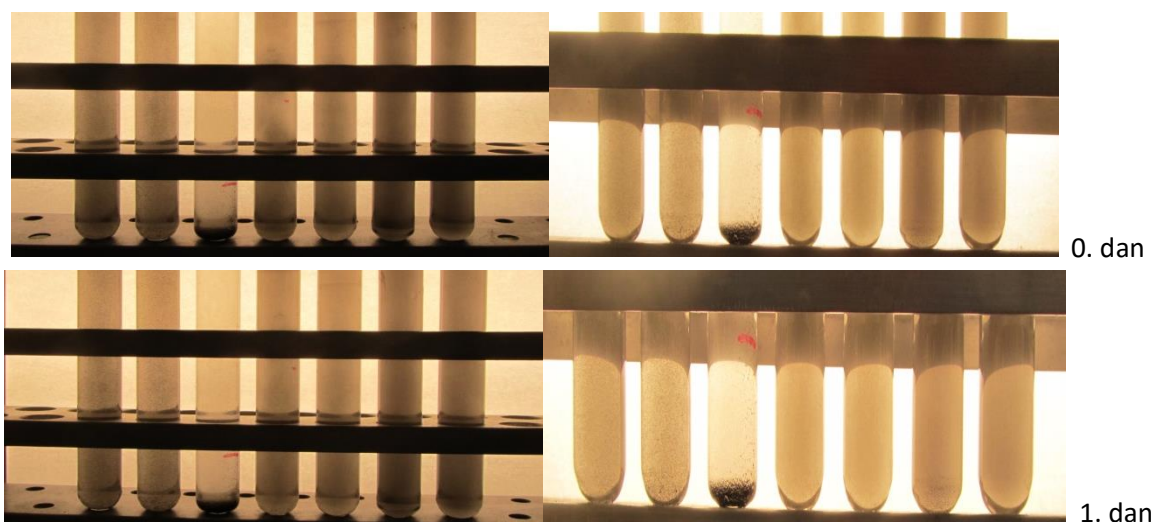
Na slikama 4.1.1. i 4.2.2. vidljivo je da su u procesu priprave predane gotovo iste količine energije nanofluidima. Iako temperatura nanofluida podjednako raste, a međudodnos nije linearan. Najvišu konačnu temperaturu u prvoj fazi eksperimenta je postigao uzorak P4PAG13 (108 °C), a u drugoj fazi P4DPSG260(0,5) i P4DPSG260(1) (107 °C). Najmanju

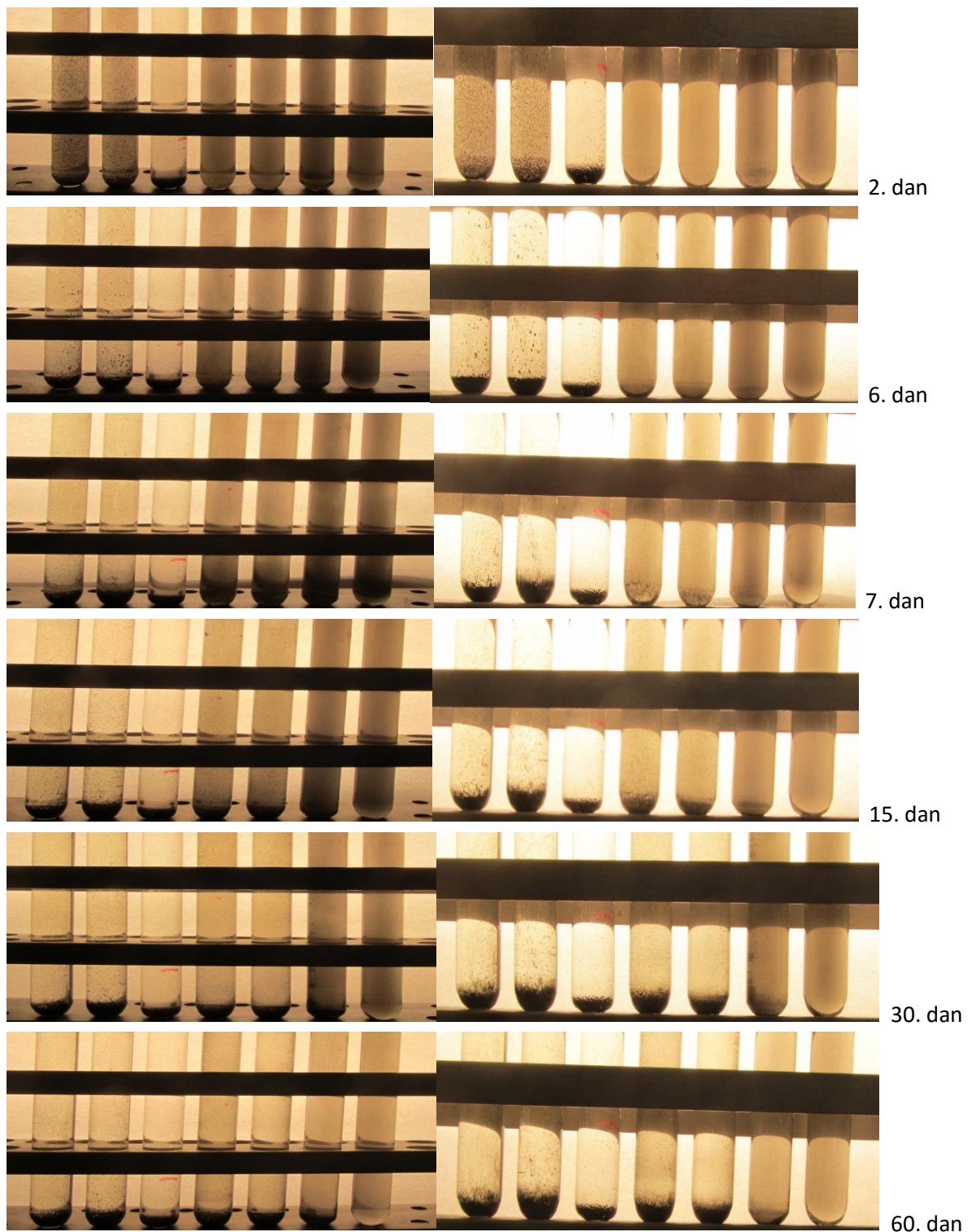
konačnu temperaturu je u prvoj fazi postigao uzorak P4G13 i P4TXG13 (104 °C), a u drugoj fazi P4DPSG6, P4DPSG13, P4DPSG26 (102 °C). Konačna temperatura svih uzoraka se kreće u bliskom rasponu.

4.2. Određivanje stabilnosti nanofluida

4.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida u prvoj fazi eksperimenta

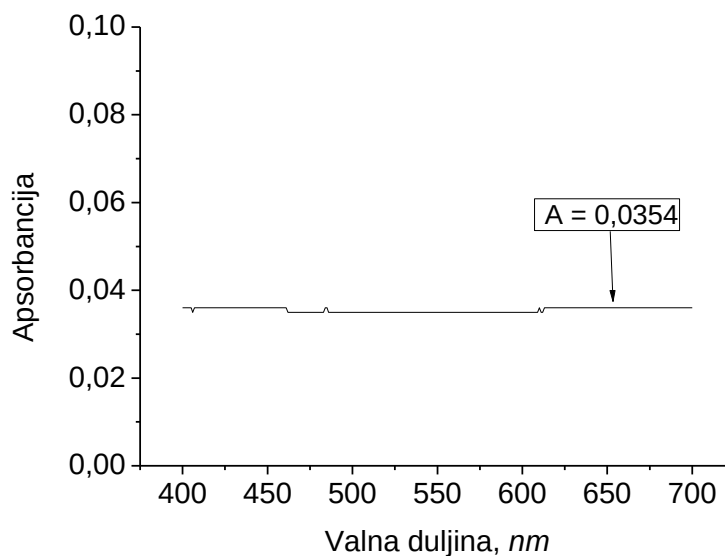
Nakon priprave sedam nanofluida, određivano je koja površinski aktivna tvar u PAO 4 ulju, pruža najbolju stabilnost nanofluida. Uzorci sa oznakama za 0., 1., 2., 6., 7., 15., 30., i 60. dan sedimentirali su pod utjecajem gravitacijske sile, a uzorci sa oznakama za 15, 30, 45, i 60 minuta sedimentirali su pod utjecajem centrifugalne sile u sedimentacijskom testu čiji je cilj utvrditi stabilnost nanofluida. Stabilnost se određivala korištenjem dviju metoda. Vizualna metoda uključuje praćenje uzoraka fotografiranjem. Iako ne pruža istu količinu informacija kao spektrofotometrijska metoda, preko nje se može doći do gotovo istih zaključaka. Na slici 4.2.1. prikazan je sedimentacijski test nanofluida pripremljenih u prvoj fazi eksperimenta. Nanofluid P4G13 u kojem se nije nalazila površinski aktivna tvar je iznimno nestabilan, što se vidi već dva dana nakon priprave, jer dolazi do sedimentacije nanočestica. Isto ponašanje pokazuju i uzorci P4TXG13, P4TWG13. Uzorci P4PSG13 i P4PAG13 koji sadrže polimere, su stabilniji od prethodna tri, ali također sedimentiraju već nakon sedam dana. P4DPSG13 i P4DPAG13, koji sadrže polimerni PAT s disperznom komponentom su mnogo stabilniji i ostaju relativno homogenizirani do kraja mjerenja (60 dana), uz manju pojavu sedimenta kod P4DPSG13. Spektrofotometrijska metoda koristila se za mjerenje UV/VIS apsorpcijskog spektra nanofluida te je izračunata koncentracija raspršenog grafena pomoću baždarnog pravca i molarnog ekstincijskog koeficijenta pri 660 nm. Raspršenost je računata kao omjer izmjerene vrijednosti koncentracije i teorijske koncentracije grafena u nanofluidima.





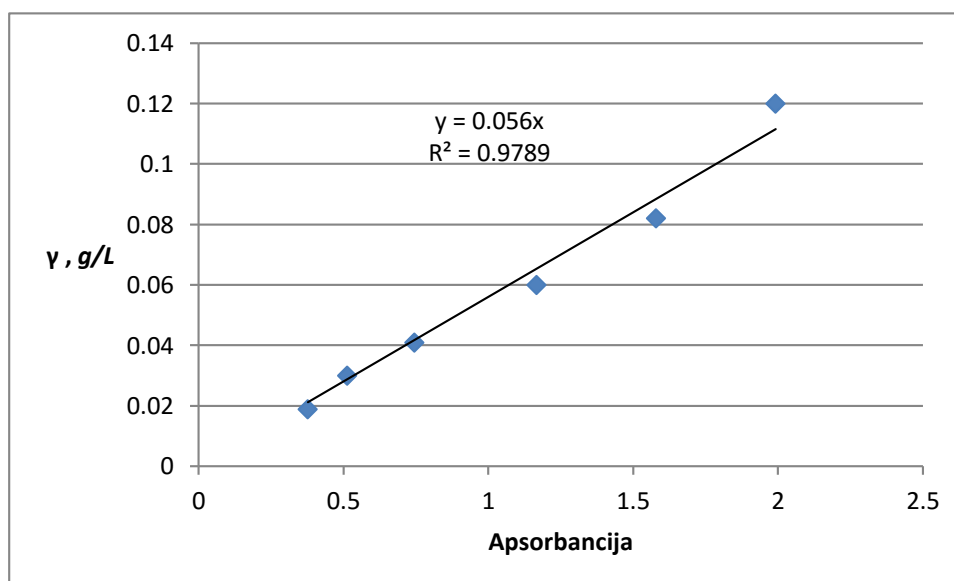
Slika 4.2.1. Sedimentacijski test nanofluida u vremenu do 60 dana; s lijeva na desno: P4G13, P4TXG13, P4TWG13, P4PSG13, P4PAG13, P4DPSG13, P4DPAG13 (prvi stupac prikazuje slike cijelih epruveta, a drugi stupac prikazuje slike dna epruveta)

Na slici 4.2.2. prikazan je UV/VIS apsorpcijski spektar čistog PAO 4 ulja. Najmanja očekivana apsorbanca nanofluida (vrijednost apsorbanca ako su čestice u potpunosti sedimentirale) jest (0,0354) pri 660 nm.



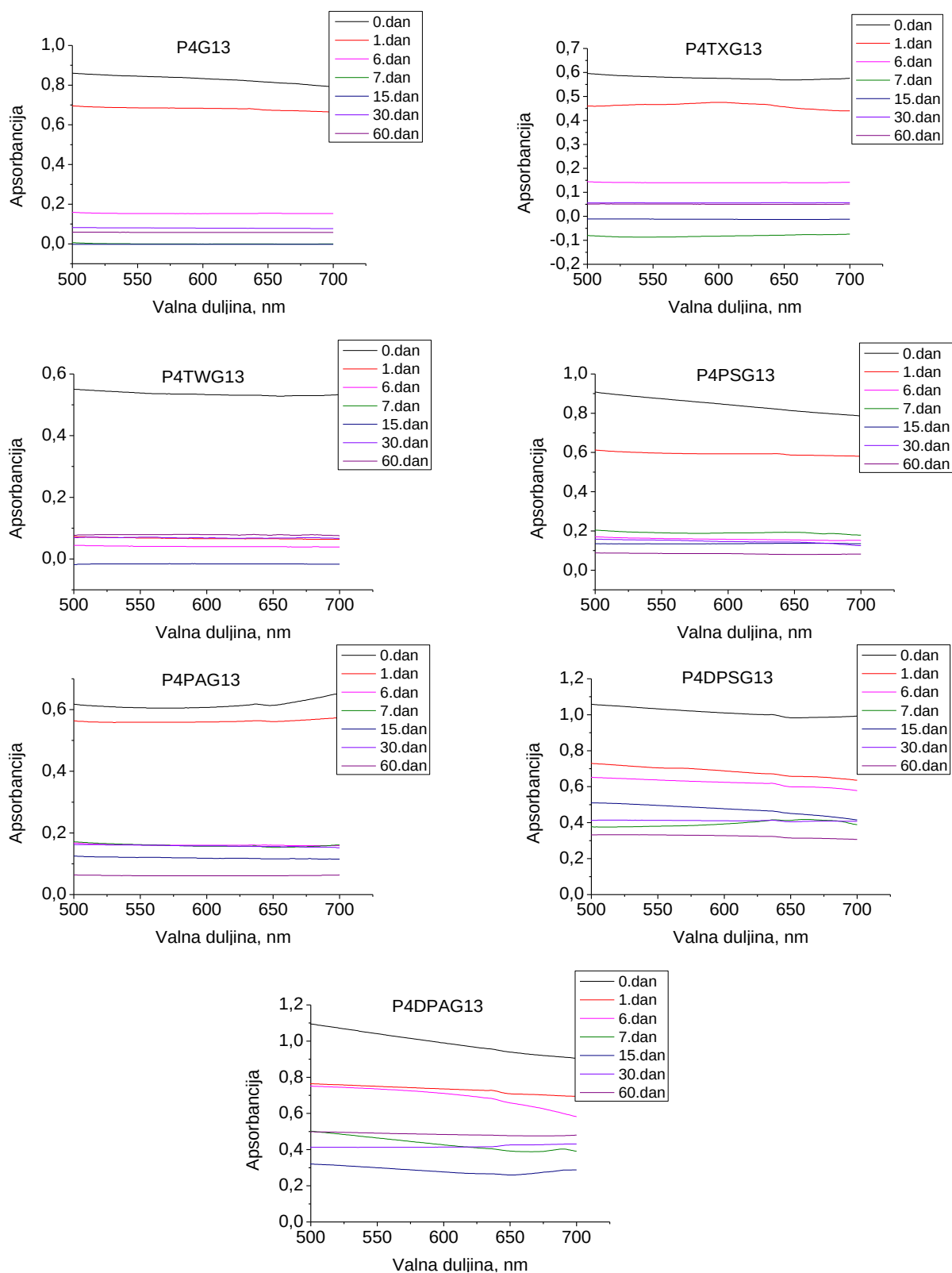
Slika 4.2.2. UV/VIS apsorpcijski spektar čistog PAO 4 ulja

Slika 4.2.3. prikazuje baždarni pravac. U ovoj fazi eksperimenta pripremljeno je dodatnih šest nanofluida, svaki s različitom koncentracijom grafena. Izmjeren im je UV/VIS apsorpcijski spektar. Koncentracija nanofluida izračunata je pomoću molarog ekstinkcijskog koeficijenta pri 660 nm. Linearnom regresijom dobiven je pravac $y = ax$ s koeficijentom smjera 0,0562. Koristeći istu jednadžbu, izračunata je i raspršenost čestica u nanofluidu.



Slika 4.2.3. Baždarni pravac međuovisnosti masene koncentracije čestica grafena u PAO ulju i apsorbanca u UV/VIS području

Na slici 4.2.4 prikazani su UV/VIS apsorpcijski spektri nanofluida koji su sedimentirali pod utjecajem gravitacije u vremenu od 0 do 60 dana.



Slika 4.2.4. Promjena apsorbanije s vremenom sedimentiranja za sustave PAO 4+PAT+grafen (gravitacijska sedimentacija)

Slika 4.2.4. prikazuje rezultate spektrofotometrijske metode koji su u skladu sa rezultatima vizualnog sedimentacijskog testa. Uzorci P4G13, P4TWG13, P4TXG13, P4PAG13 i P4PSG13 sedimentiraju već nakon drugog dana, dok uzorci P4DPAG13 i P4DPSG13 ostaju stabilni do kraja mjerenja, uz manju pojavu sedimenta kod P4DPSG13. U tablici 4.2.1. dane su vrijednosti apsorbancija nanofluida pri 660 nm i izračunate vrijednosti koncentracija koristeći baždarni pravac i molarni ekstincijski koeficijent. U tablici 4.2.2. dane su vrijednosti raspršenosti, koje su dobivene kao omjer izračunate vrijednosti koncentracije nanofluida i teorijske koncentracije, za nanofluide koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom.

Tablica 4.2.1. Prikaz apsorbancija i koncentracija nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (gornji red - apsorbancija, srednji red - koncentracija prema baždarnom pravcu, donji red - koncentracija prema molarnom ekstincijskom koeficijentu = 66 L/g cm)

	0. dan	1. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
P4G13	0,811	0,672	0,154	-0,001	-0,002	0,078	0,058
	0,046	0,038	0,009	0,000	0,000	0,004	0,003
	0,012	0,010	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
P4TXG13	0,569	0,451	0,140	-0,077	-0,013	0,056	0,050
	0,032	0,025	0,008	-0,004	-0,001	0,003	0,003
	0,009	0,007	0,002	-0,001	0,000	0,001	0,001
P4TWG13	0,529	0,065	0,040	-0,142	-0,016	0,068	0,078
	0,030	0,004	0,002	-0,008	-0,001	0,004	0,004
	0,008	0,001	0,001	-0,002	0,000	0,001	0,001
P4PSG13	0,807	0,586	0,153	0,191	0,137	0,141	0,080
	0,045	0,033	0,009	0,011	0,008	0,008	0,004
	0,012	0,009	0,002	0,003	0,002	0,002	0,001
P4PAG13	0,620	0,563	0,159	0,154	0,116	0,155	0,061
	0,035	0,032	0,009	0,009	0,007	0,009	0,003
	0,009	0,009	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
P4DPSG13	0,984	0,656	0,599	0,418	0,446	0,407	0,314
	0,055	0,037	0,034	0,023	0,025	0,023	0,018
	0,015	0,010	0,009	0,006	0,007	0,006	0,005
P4DPAG13	0,931	0,706	0,647	0,389	0,264	0,426	0,476
	0,052	0,040	0,036	0,022	0,015	0,024	0,027
	0,014	0,011	0,010	0,006	0,004	0,006	0,007

Tablica 4.2.2. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (gornji red - prema baždarnom pravcu, donji red - prema ekstincijskom koeficijentu = 66 L/g cm)

Raspršeno, %	0. dan	1. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
P4G13	111,14	92,09	21,10	-0,14	-0,27	10,69	7,95
	29,96	24,83	5,69	-0,04	-0,07	2,88	2,14
P4TXG13	77,98	61,80	19,19	-10,55	-1,78	7,67	6,85
	21,02	16,66	5,17	-2,84	-0,48	2,07	1,85
P4TWG13	72,49	8,91	5,48	-19,46	-2,19	9,32	10,69
	19,54	2,40	1,48	-5,25	-0,59	2,51	2,88
P4PSG13	110,59	80,31	20,97	26,17	18,77	19,32	10,96
	29,82	21,65	5,65	7,06	5,06	5,21	2,96
P4PAG13	84,96	77,15	21,79	21,10	15,90	21,24	8,36
	22,91	20,80	5,87	5,69	4,29	5,73	2,25
P4DPSG13	134,85	89,90	82,09	57,28	61,12	55,78	43,03
	36,35	24,24	22,13	15,44	16,48	15,04	11,60
P4DPAG13	127,58	96,75	88,66	53,31	36,18	58,38	65,23
	34,40	26,08	23,90	14,37	9,75	15,74	17,59

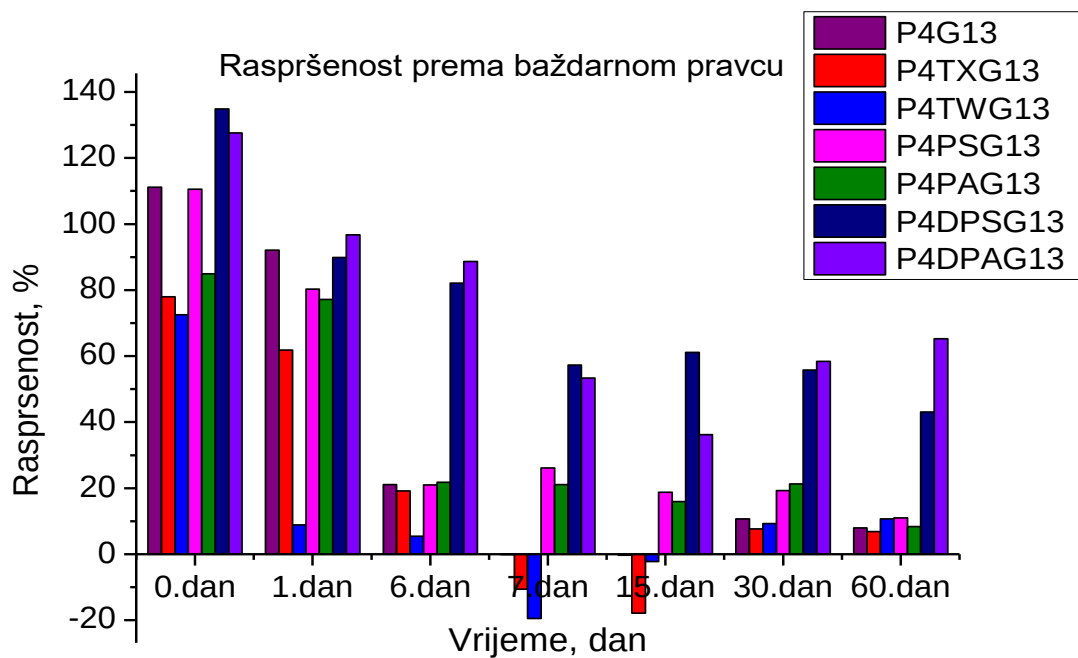
Tablica 4.2.3. Prikaz apsorbancija i koncentracija nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (gornji red - apsorbancija, srednji red - koncentracija prema baždarnom pravcu, donji red - koncentracija prema molarnom ekstincijskom koeficijentu = 24,6 L/g cm)

	0. dan	1. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
P4G13	0,811	0,672	0,154	-0,001	-0,002	0,078	0,058
	0,046	0,038	0,009	0,0005	0,0001	0,004	0,003
	0,033	0,027	0,006	0,0004	0,0008	0,003	0,002
P4TXG13	0,569	0,451	0,140	-0,077	-0,013	0,056	0,050
	0,032	0,025	0,008	-0,004	-0,001	0,003	0,003
	0,023	0,018	0,006	-0,003	-0,001	0,002	0,002
P4TWG13	0,529	0,065	0,040	-0,142	-0,016	0,068	0,078
	0,030	0,004	0,002	-0,008	-0,001	0,004	0,004
	0,022	0,003	0,002	-0,006	-0,001	0,003	0,003
P4PSG13	0,807	0,586	0,153	0,191	0,137	0,141	0,080
	0,045	0,033	0,009	0,011	0,008	0,008	0,004
	0,033	0,024	0,006	0,008	0,006	0,006	0,003
P4PAG13	0,620	0,563	0,159	0,154	0,116	0,155	0,061
	0,035	0,032	0,009	0,009	0,007	0,009	0,003
	0,025	0,023	0,006	0,006	0,005	0,006	0,002
P4DPSG13	0,984	0,656	0,599	0,418	0,446	0,407	0,314
	0,055	0,037	0,034	0,023	0,025	0,023	0,018
	0,040	0,027	0,024	0,017	0,018	0,017	0,013
P4DPAG13	0,931	0,706	0,647	0,389	0,264	0,426	0,476
	0,052	0,040	0,036	0,022	0,015	0,024	0,027
	0,038	0,029	0,026	0,016	0,011	0,017	0,019

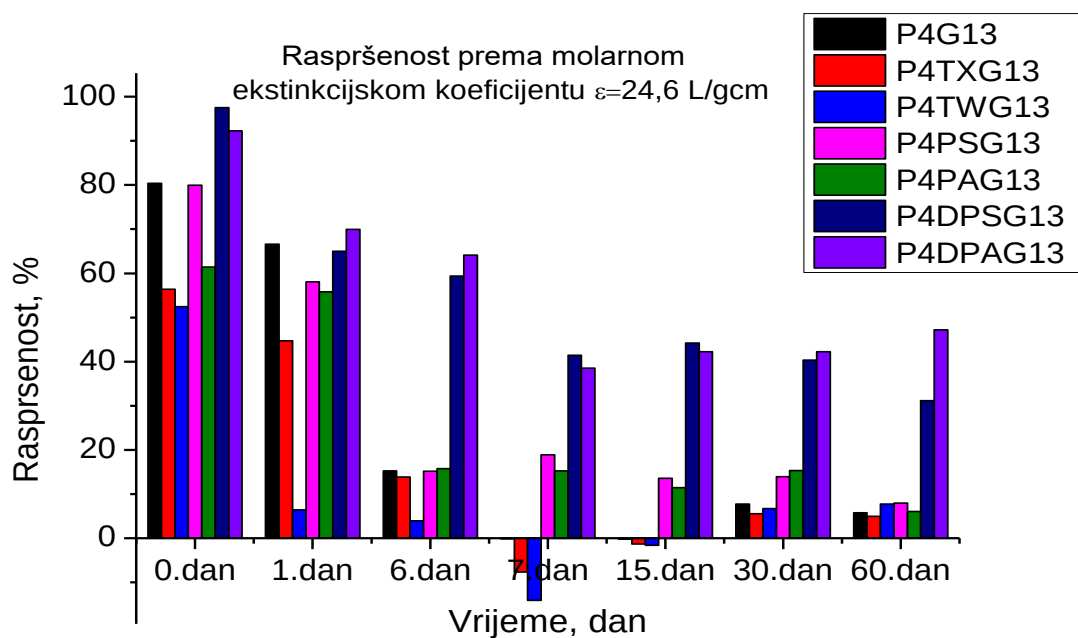
Tablica 2.4.4. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (gornji red - prema baždarnom pravcu, donji red - prema ekstincijskom koeficijentu = 24,6 L/g cm)

Raspršenost, %	0. dan	1. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
P4G13	111,14	92,09	21,10	-0,14	-0,27	10,69	7,95
	80,39	66,61	15,27	-0,10	-0,20	7,73	5,75
P4TXG13	77,98	61,80	19,19	-10,56	-17,80	7,67	6,85
	56,40	44,70	13,88	-7,63	-1,29	5,55	4,96
P4TWG13	72,49	8,91	5,48	-19,46	-2,19	9,32	10,69
	52,44	6,44	3,96	-14,07	-1,58	6,74	7,73
P4PSG13	110,59	80,30	20,97	26,17	18,77	19,32	10,96
	79,99	58,09	15,17	18,93	13,58	13,98	7,93
P4PAG13	84,96	77,15	21,79	21,10	15,90	21,24	8,36
	61,46	55,81	15,76	15,26	11,50	15,36	6,05
P4DPSG13	134,85	89,90	82,09	57,28	61,12	55,77	43,03
	97,54	65,03	59,38	41,43	44,21	40,34	31,12
P4DPAG13	127,58	96,75	88,66	53,31	36,18	58,38	65,23
	92,28	69,98	64,13	38,56	42,23	42,23	47,18

Na slikama 4.2.5. i 4.2.6. prikazane su raspršenosti grafena u nanofluidima koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom od 0 do 60 dana. Vrijednosti raspršenosti izračunate pomoću baždarnog pravca i molarog ekstincijskog koeficijenta se razlikuju po vrijednostima, ali su tendencije vrlo slične.

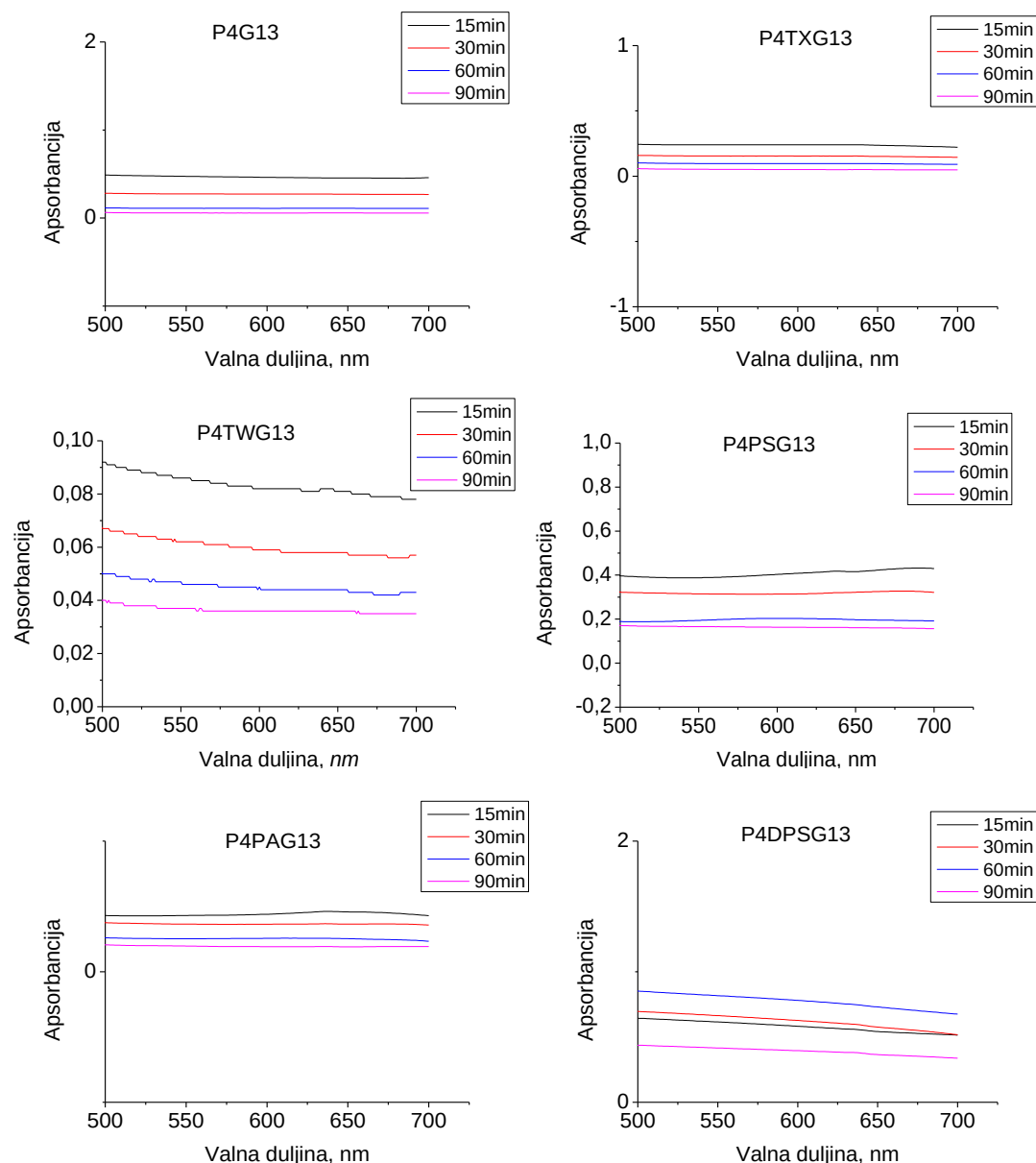


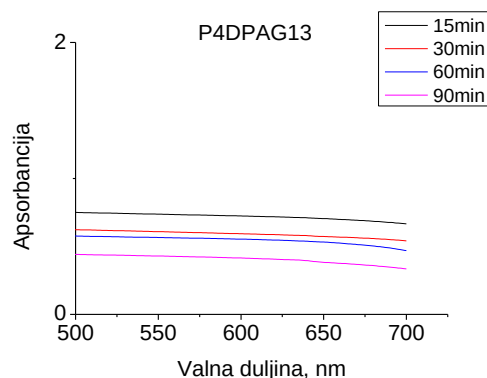
Slika 4.2.5. Raspršenost nanofluida tijekom gravitacijske sedimentacije (prema baždarnom pravcu).



Slika 4.2.6. Raspršenost nanofluida tijekom gravitacijske sedimentacije (prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu).

Grafovi za molarni ekstinkcijski koeficijent $\varepsilon_2 = 66 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ nisu prikazani. Može se zaključiti kako je najstabilniji nanofluid nakon 30 dana PDPAG13. Prvih 15 dana najstabilniji je bio uzorak PDPSG13, zbog čega smo ga i izabrali kao favorita, ali dugoročno je stabilniji PDPAG13. Na slici 4.2.7. prikazani su UV/VIS apsorpcijski spektri nanofluida koji su sedimentirali pod utjecajem centrifugalne sile (15 – 60 min).





Slika 4.2.7. Promjena apsorbancije s vremenom sedimentiranja za sustave PAO 4+PAT+grafen (centrifugalna sedimentacija)

U tablici 4.2.5. dane su vrijednosti apsorbancija nanofluida pri 660 nm i izračunate vrijednosti koncentracija (pomoću baždarnog pravca i molarnog ekstincijskog koeficijenta). U tablici 4.2.6. dane su vrijednosti raspršenosti, dobivene kao omjer izračunate vrijednosti koncentracije nanofluida i početne koncentracije, za nanofluide koji su sedimentirali centrifugalnom sedimentacijom.

Tablica 4.2.5. Prikaz apsorbancija i koncentracija nanofluida nakon centrifugalne sedimentacije (gornji red - apsorbancija, srednji red - koncentracija prema baždarnom pravcu, donji rad - koncentracija prema molarnom ekstincijskom koeficijentu = 66 L/g cm).

	0 min	15 min	30 min	60 min	90 min
P4G13	0,811	0,455	0,270	0,110	0,057
	0,046	0,026	0,015	0,006	0,003
	0,012	0,007	0,004	0,002	0,001
P4TXG13	0,569	0,235	0,150	0,094	0,050
	0,032	0,013	0,008	0,005	0,003
	0,009	0,004	0,002	0,001	0,001
P4TWG13	0,529	0,080	0,057	0,043	0,036
	0,030	0,004	0,003	0,002	0,002
	0,008	0,001	0,001	0,001	0,001
P4PSG13	0,807	0,420	0,324	0,196	0,160
	0,045	0,024	0,018	0,011	0,009
	0,012	0,006	0,005	0,003	0,002
P4PAG13	0,620	0,457	0,365	0,250	0,191
	0,035	0,026	0,021	0,014	0,011
	0,009	0,007	0,006	0,004	0,003
P4DPSG13	0,984	0,535	0,566	0,718	0,360
	0,055	0,030	0,032	0,040	0,020
	0,015	0,008	0,009	0,011	0,005
P4DPAG13	0,931	0,699	0,568	0,524	0,376
	0,052	0,039	0,032	0,029	0,021
	0,014	0,011	0,009	0,008	0,006

Tablica 4.2.6. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida nakon centrifugalne sedimentacije (gornji red - prema baždarnom pravcu, donji red - prema ekstincijskom koeficijentu = 66 L/g cm).

Raspršenost, %	0 min	15 min	30 min	60 min	90 min
P4G13	111,14	62,35	37,00	15,07	7,81
	29,96	16,81	9,98	4,06	2,11
P4TXG13	77,98	32,20	20,56	12,88	6,85
	21,02	8,68	5,54	3,47	1,85
P4TWG13	72,49	10,96	7,81	5,89	4,93
	19,54	2,96	2,11	1,59	1,33
P4PSG13	110,59	57,56	44,40	26,86	21,93
	29,82	15,52	11,97	7,24	5,91
P4PAG13	84,96	62,63	50,02	34,26	26,17
	22,91	16,88	13,49	9,24	7,06
P4DPSG13	127,58	73,32	77,56	98,40	49,33
	36,35	19,77	20,91	26,53	13,30
P4DPAG13	127,58	95,79	77,84	71,81	51,53
	34,40	25,83	20,99	19,36	13,89

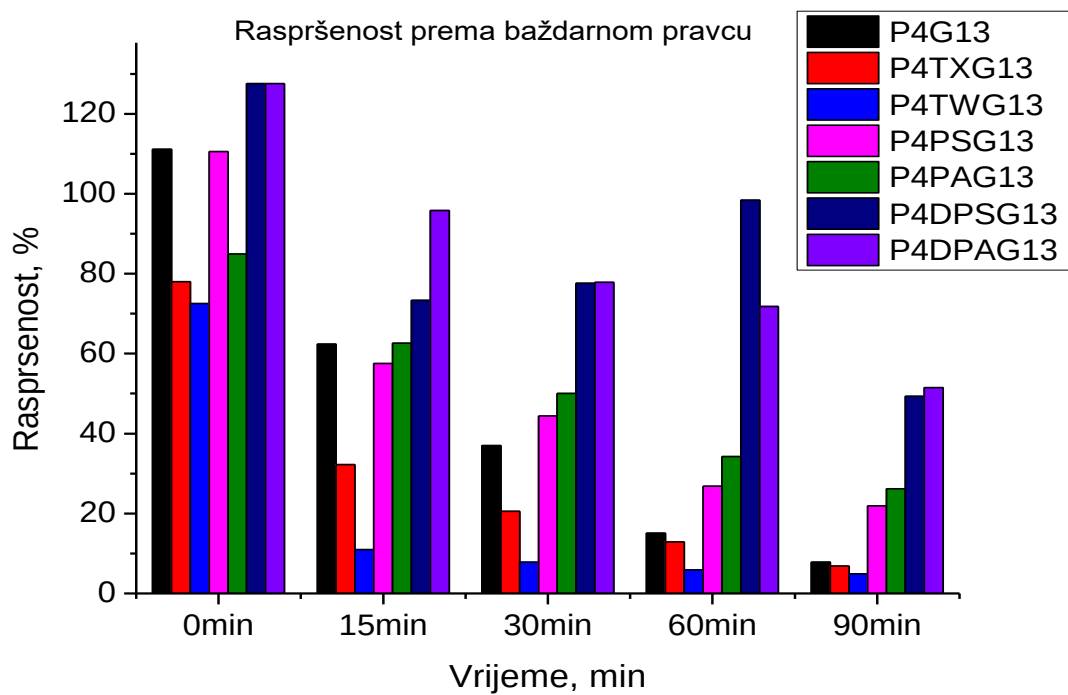
Tablica 4.2.7. Prikaz apsorbancija i koncentracija nanofluida nakon centrifugalne sedimentacije (gornji red - apsorbancija, srednji red - koncentracija prema baždarnom pravcu, donji red - koncentracija prema molarnom ekstincijskom koeficijentu = 24,6 L/g cm).

	0 min	15 min	30 min	60 min	90 min
P4G13	0,811	0,455	0,270	0,110	0,057
	0,046	0,026	0,015	0,006	0,003
	0,033	0,018	0,011	0,004	0,002
P4TXG13	0,569	0,235	0,150	0,094	0,050
	0,032	0,013	0,008	0,005	0,003
	0,023	0,010	0,006	0,004	0,002
P4TWG13	0,529	0,080	0,057	0,043	0,036
	0,030	0,004	0,003	0,002	0,002
	0,022	0,003	0,002	0,002	0,001
P4PSG13	0,807	0,420	0,324	0,196	0,160
	0,045	0,024	0,018	0,011	0,009
	0,033	0,017	0,013	0,008	0,007
P4PAG13	0,620	0,457	0,365	0,250	0,191
	0,035	0,026	0,021	0,014	0,011
	0,025	0,019	0,015	0,010	0,008
P4DPSG13	0,984	0,535	0,566	0,718	0,360
	0,055	0,030	0,032	0,040	0,020
	0,040	0,022	0,023	0,029	0,015
P4DPAG13	0,931	0,699	0,568	0,524	0,376
	0,052	0,039	0,032	0,029	0,021
	0,038	0,028	0,023	0,021	0,015

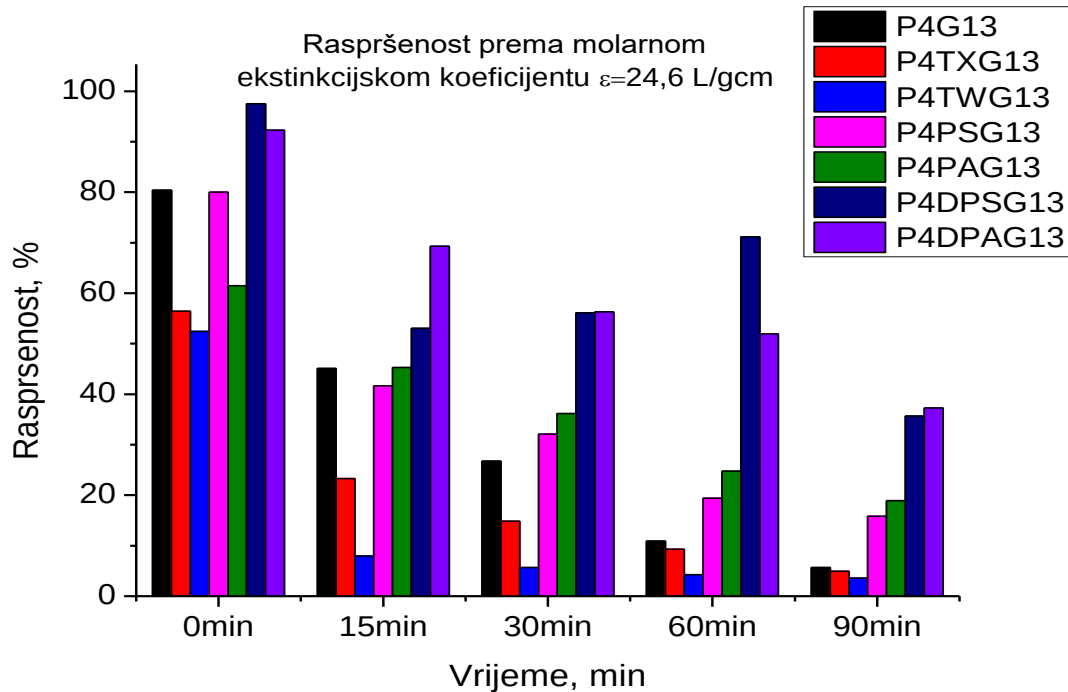
Tablica 4.2.8. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida nakon centrifugalne sedimentacije (gornji red - prema baždarnom pravcu, donji red - prema ekstincijskom koeficijentu = 24,6 L/g cm).

Raspršenost, %	0 min	15 min	30 min	60 min	90 min
P4G13	111,14	62,35	37,00	15,07	7,81
	80,39	45,10	26,76	10,90	5,65
P4TXG13	77,98	32,20	20,56	12,88	6,85
	56,40	23,29	14,87	9,32	4,96
P4TWG13	72,49	10,96	7,81	5,89	4,93
	52,44	7,93	5,65	4,26	3,57
P4PSG13	110,59	57,56	44,40	26,86	21,93
	79,99	41,63	32,12	19,43	15,86
P4PAG13	84,96	62,63	50,02	34,26	26,17
	61,46	45,30	36,18	24,78	18,93
P4DPSG13	127,58	73,32	77,56	98,40	49,33
	97,54	53,03	56,10	71,17	35,68
P4DPAG13	127,58	95,79	77,84	71,81	51,53
	92,28	69,29	56,30	51,94	37,27

Na slikama 4.2.8. i 4.2.9. predložene su vrijednosti raspršenosti nanofluida koji su sedimentirali centrifugalnom sedimentacijom. Raspršenosti su izračunate pomoću baždarnog pravca i molarog ekstincijskog koeficijenta.



Slika 4.2.8. Raspršenost nanofluida tijekom centrifugalne sedimentacije (prema baždarnom pravcu).

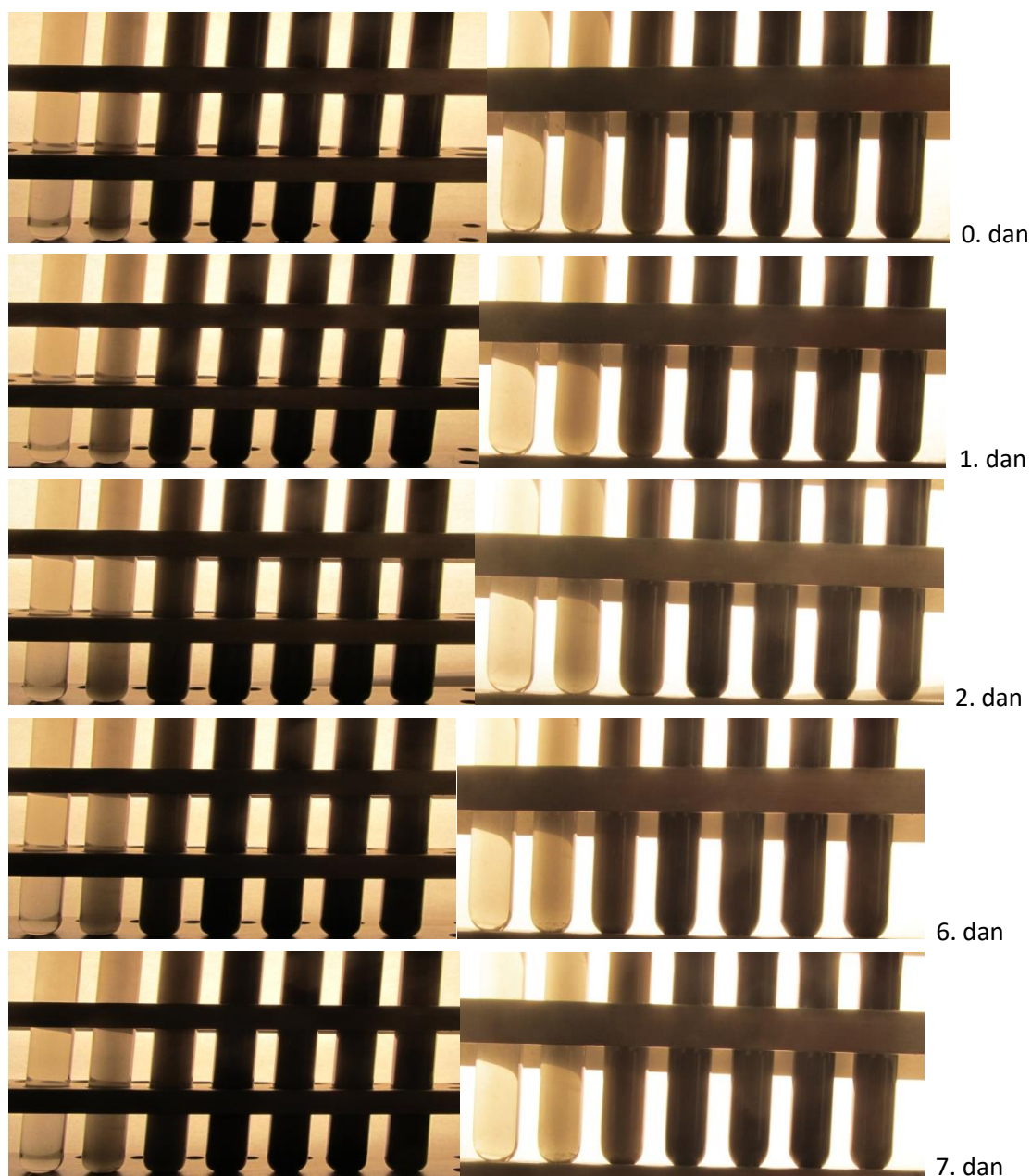


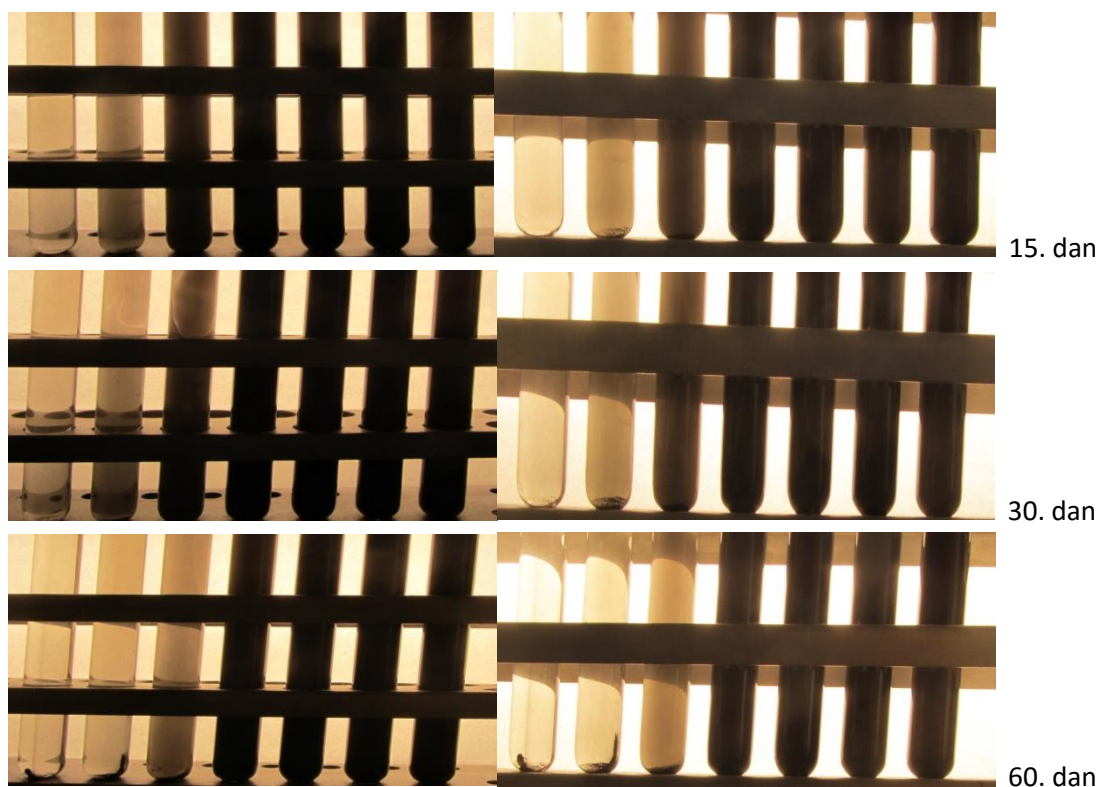
Slika 4.2.9. Raspršenost nanofluida tijekom centrifugalne sedimentacije (prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu).

Grafovi za molarni ekstinkcijski koeficijent $\varepsilon_2 = 66 \text{ cm}^2 \text{ mg}^{-1}$ nisu prikazani. Promatrajući rezultate centrifugalne sedimentacije može se primjetiti da je najstabilniji uzorak PDPAG13, a sljedeći najstabilniji, PDPSG13. Kao favorit je odabran PDPSG13 jer je već nakon 15 dana pokazao dobre rezultate.

4.2.2. Određivanje stabilnosti nanofluida u drugoj fazi eksperimenata

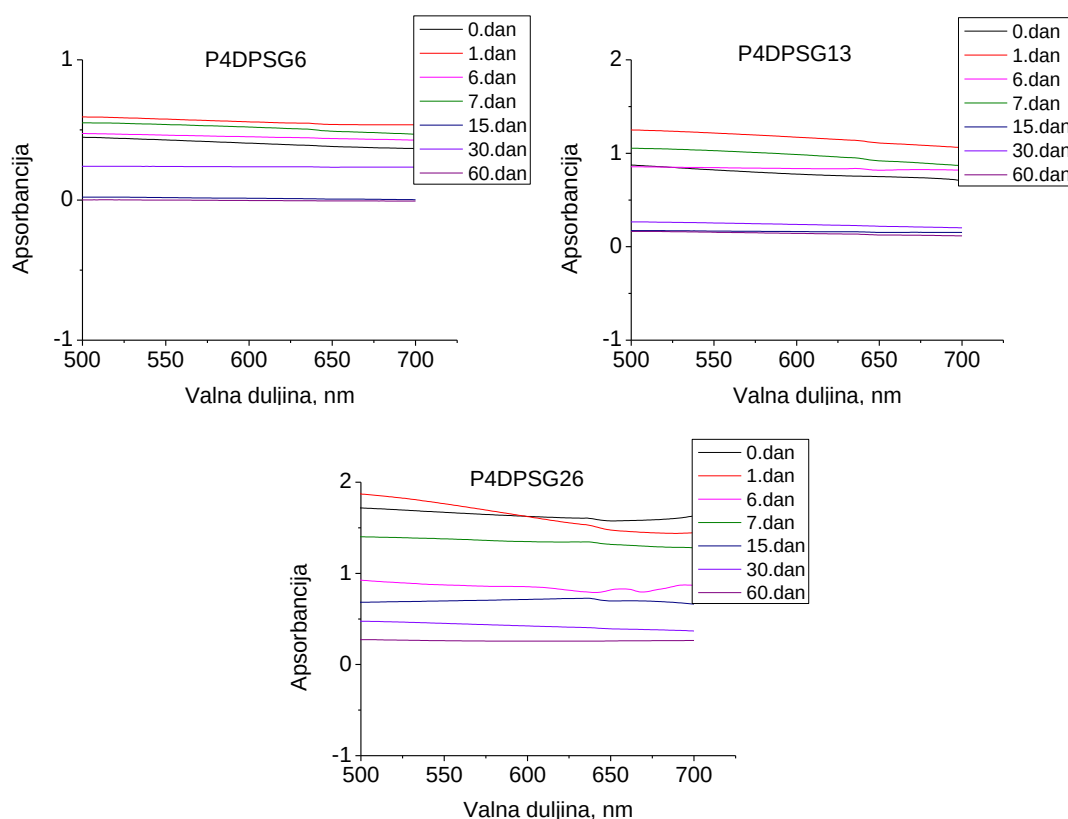
Slika 4.2.10. prikazuje sedimentacijski test nanofluida iz druge faze eksperimenata. Korištenjem vizualne metode kao i u prvoj fazi eksperimenata, zaključeno je da su svi nanofluidi stabilni.





Slika 4.2.10. Sedimentacijski test nanofluida u vremenu do 60 dana; s lijeva na desno: P4DPSG6, P4DPSG13, P4DPSG26, P4DPSG130, P4DPSG260, P4DPSG260(0,5), P4DPSG260(1) (prvi stupac prikazuje slike cijelih epruveta, a drugi stupac prikazuje slike dna epruveta)

Na slici 4.2.11. prikazani su UV/VIS apsorpcijski spektri nanofluida koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom od 0 do 60 dana. UV/VIS apsorpcijski spektri uzoraka P4DPSG130, P4DPSG260, P4DPSG260(0,5), P4DPSG260(1) (uzorci > 130) nisu prikazani jer su apsorbancije tih nanofluida izvan mjernog područja.



Slika 4.2.11. Promjena apsorbancije s vremenom sedimentiranja za sustave PAO 4+PAT+grafen (gravitacijska sedimentacija)

U tablici 4.2.9. navedene su vrijednosti apsorbancija nanofluida pri 660 nm i izračunate vrijednosti koncentracija koristeći baždarni pravac i molarni ekstincijski koeficijent. U tablici 4.2.10. navedene su vrijednosti raspršenosti, koje su dobivene kao omjer izračunate vrijednosti koncentracije nanofluida i početne koncentracije, za nanofluide koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom. Za uzorke s apsorbancijom > 130 nisu navedene ove vrijednosti, jer se ne mogu izračunati bez točne vrijednosti apsorbancije.

Tablica 4.2.9. Vrijednosti apsorbancije i koncentracije nakon gravitacijske sedimentacije (gornji red – apsorbancija, srednji red – koncentracija prema baždarnom pravcu, donji red – koncentracija prema molarnom ekstincijskom koeficijentu = 66 L/g cm)

	0. dan	1. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
P4DPSG6	0,378	0,538	0,436	0,487	0,006	0,235	-0,007
	0,021	0,030	0,025	0,027	0,000	0,013	0,000
	0,006	0,008	0,007	0,007	0,000	0,004	0,000
P4DPSG13	0,746	1,101	0,822	0,911	0,154	0,216	0,125
	0,042	0,062	0,046	0,051	0,009	0,012	0,007
	0,011	0,017	0,012	0,014	0,002	0,003	0,002
P4DPSG26	1,579	1,461	0,828	1,309	0,699	0,388	0,260
	0,089	0,082	0,047	0,074	0,039	0,022	0,015
	0,024	0,022	0,013	0,020	0,011	0,006	0,004

Tablica 4.2.10. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (gornji red - prema baždarnom pravcu, donji red - prema ekstincijskom koeficijentu = 66 L/g cm)

Raspršenost, %	0. dan	1. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
	112,40	159,98	129,65	144,81	1,78	69,88	-2,08
P4DPSG6	30,30	43,13	34,95	39,04	0,48	18,84	-0,56
	102,23	150,88	112,63	124,85	19,51	29,26	17,07
P4DPSG13	27,56	40,68	30,37	33,66	5,69	7,98	4,62
	107,28	100,10	56,69	89,67	47,88	26,58	17,81
P4DPSG26	29,17	26,99	15,29	24,18	12,91	7,17	4,80

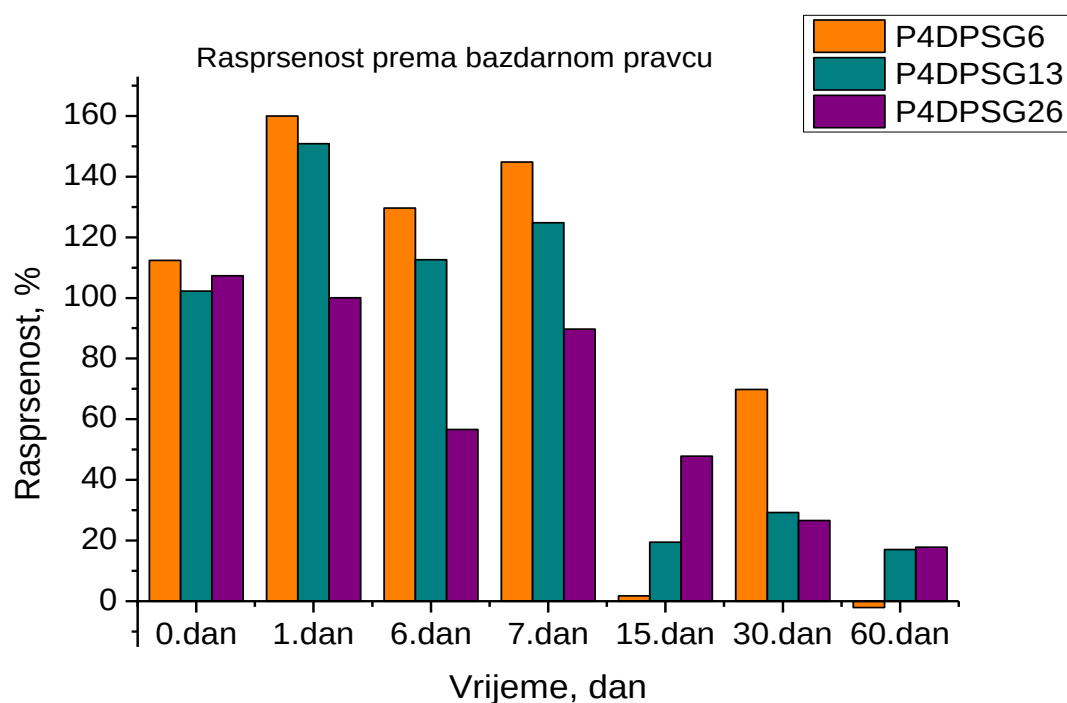
Tablica 4.2.11. Vrijednosti apsorbancije i koncentracije nakon gravitacijske sedimentacije (gornji red - apsorbancija, srednji red - koncentracija prema baždarnom pravcu, donji red - koncentracija prema molaranom ekstincijskom koeficijentu = 24,6 L/g cm)

	0. dan	1. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
P4DPSG6	0,378	0,538	0,436	0,487	0,006	0,235	-0,007
	0,021	0,030	0,025	0,027	0,000	0,013	0,000
	0,015	0,022	0,018	0,020	0,000	0,010	0,000
P4DPSG13	0,746	1,101	0,822	0,911	0,154	0,216	0,125
	0,042	0,062	0,046	0,051	0,009	0,012	0,007
	0,030	0,045	0,033	0,037	0,006	0,009	0,005
P4DPSG26	1,579	1,461	0,828	1,309	0,699	0,388	0,260
	0,089	0,082	0,047	0,074	0,039	0,022	0,015
	0,064	0,059	0,034	0,053	0,028	0,016	0,011

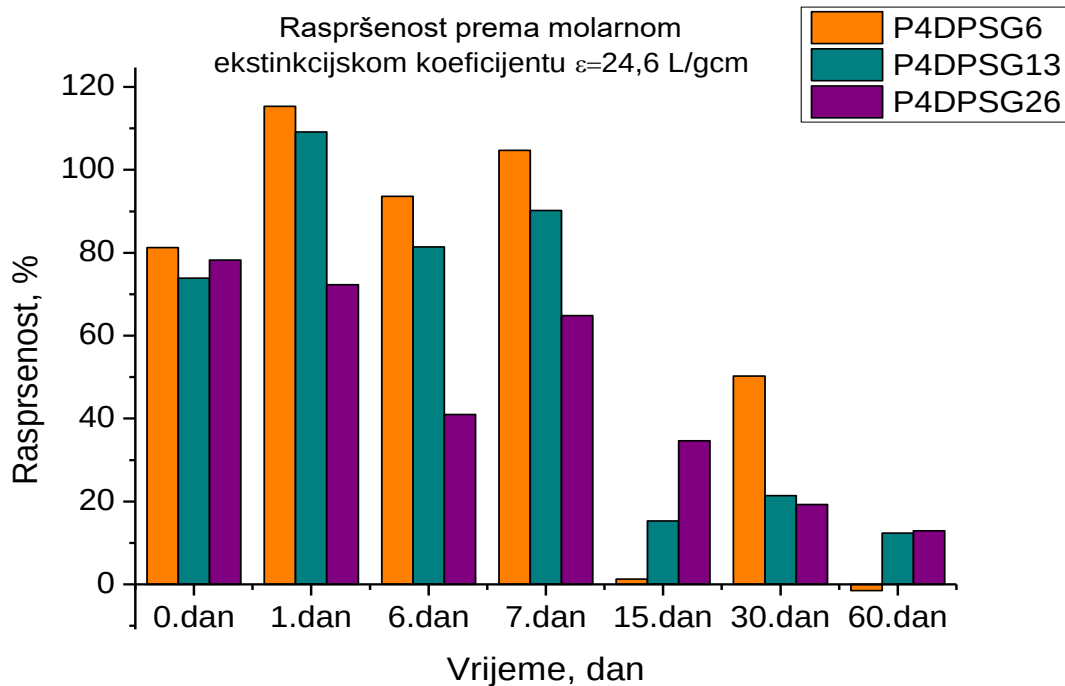
Tablica 4.2.12. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (gornji red - prema baždarnom pravcu, donji red - prema ekstincijskom koeficijentu = 24,6 L/g cm)

Raspršenost, %	0. dan	1. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
	112,40	159,98	129,65	144,81	1,78	69,88	-2,08
P4DPSG6	81,27	115,34	93,65	104,71	1,29	50,26	-1,51
	102,23	150,88	112,63	124,85	19,51	29,26	17,07
P4DPSG13	73,88	109,12	81,44	90,22	15,26	21,41	12,39
	107,28	100,10	56,69	89,67	47,88	26,58	17,81
P4DPSG26	78,24	72,29	41,02	64,85	34,63	19,22	12,88

Na slikama 4.2.12. i 4.2.13. prikazana je raspršenost u nanofluidima koji su sedimentirali gravitacijskom sedimentacijom od 0 do 60 dana. Vrijednosti raspršenosti izračunate su pomoću baždarnog pravca i molarog ekstincijskog koeficijenta pri 660 nm.

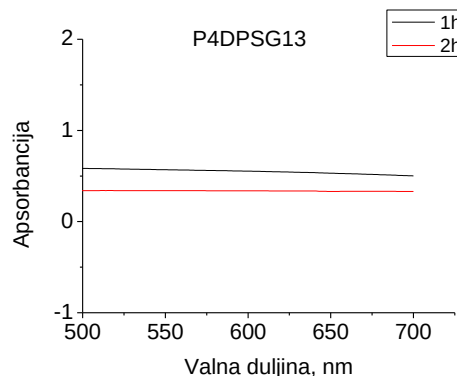
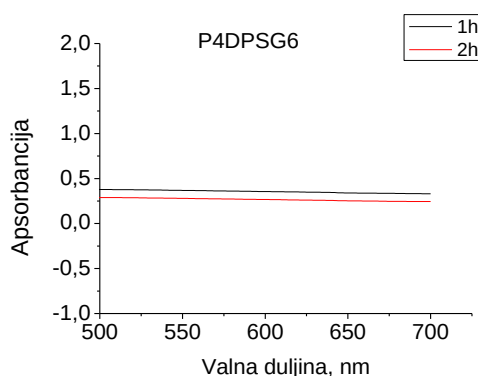


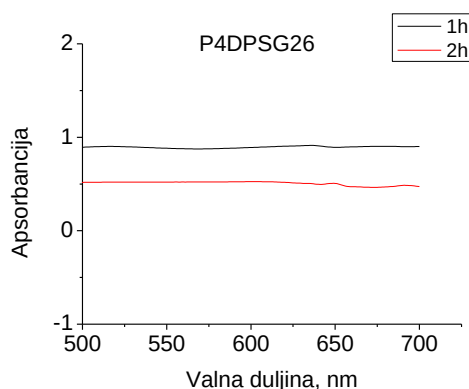
Slika 4.2.12. Raspršenost nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (prema baždarnom pravcu).



Slika 4.2.13. Raspršenost nanofluida nakon gravitacijske sedimentacije (prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu)

Na slici 4.2.14. prikazani su UV/VIS apsorpcijski spektri nanofluida koji su sedimentirali centrifugalnom sedimentacijom (1–2 h). ApSORBANCije uzoraka > 130 su iznad mjernog područja uređaja, pa nisu prikazane.





Slika 4.2.14. Promjena apsorbancije s vremenom sedimentiranja za sustave PAO 4+PAT+grafen (centrifugalna sedimentacija)

U tablici 4.2.13. navedene su vrijednosti apsorbancija nanofluida pri 660 nm i izračunate vrijednosti koncentracija (pomoću baždarnog pravca i molarnog ekstincijskog koeficijenta). U tablici 4.2.14. dane su vrijednosti raspršenosti, dobivene kao omjer izračunate vrijednosti koncentracije nanofluida i početne koncentracije, za nanofluide koji su sedimentirali centrifugalnom sedimentacijom. Koncentracije uzoraka s apsorbancijom > 130 nisu prikazane, jer ih se ne može izračunati bez točne vrijednosti apsorbancije.

Tablica 4.2.13. Vrijednosti apsorbancije i koncentracije nakon centrifugalne sedimentacije (gornji red - apsorbancija, srednji red - koncentracija prema baždarnom pravcu, donji red - koncentracija prema molarnom ekstincijskom koeficijentu = 66 L/g cm)

	0 h	1 h	2 h
P4DPSG6	0,378	0,338	0,250
	0,021	0,019	0,014
	0,006	0,005	0,004
P4DPSG13	0,746	0,526	0,332
	0,042	0,030	0,019
	0,011	0,008	0,005
P4DPSG26	1,579	0,897	0,471
	0,089	0,050	0,026
	0,024	0,014	0,007

Tablica 4.2.14. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida nakon centirfugalne sedimentacije (gornji red - prema baždarnom pravcu, donji red - prema ekstincijskom koeficijentu = 66 L/g cm)

Raspršenost, %	0 h	1 h	2 h
	112,40	100,48	74,34
P4DPSG6	30,30	27,10	20,04
	102,17	72,08	45,35
P4DPSG13	27,56	19,43	12,27
	108,18	61,44	32,18
P4DPSG26	29,17	16,57	8,70

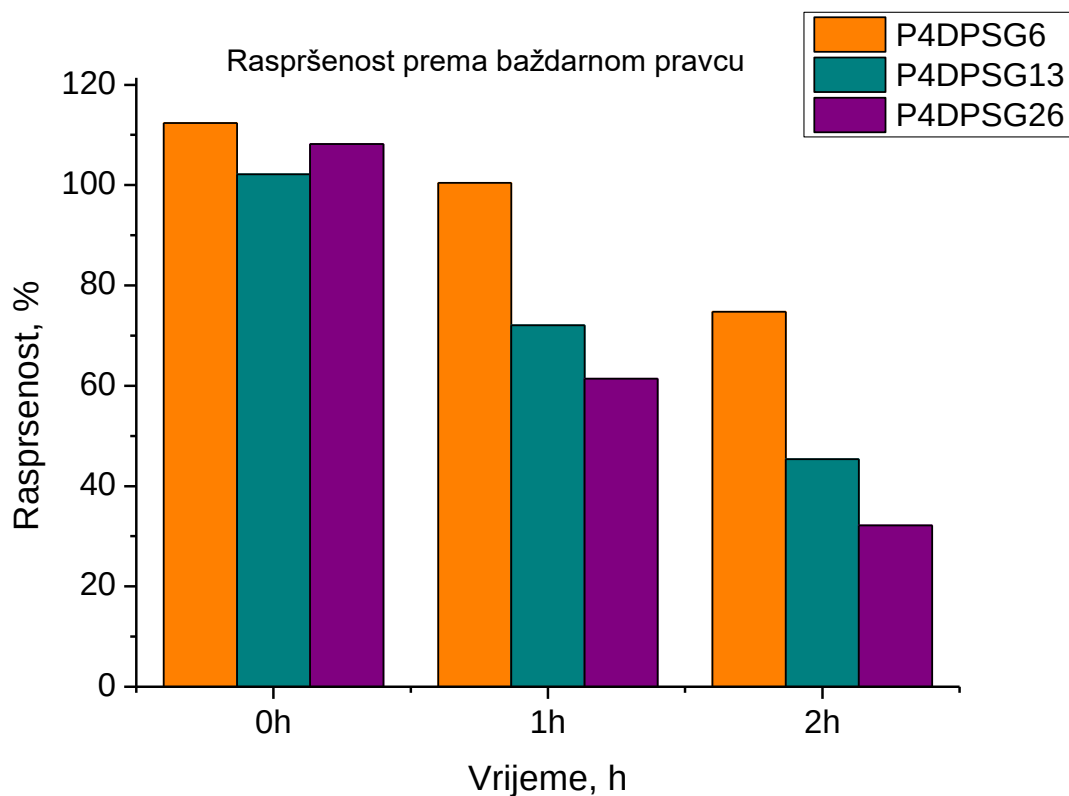
Tablica 4.2.15. Vrijednosti apsorbancije i koncentracije nakon centrifugalne sedimentacije (gornji red - apsorbancija, srednji red - koncentracija prema baždarnom pravcu, donji red - koncentracija prema molarom ekstincijskom koeficijentu = 24,6 L/g cm)

	0 h	1 h	2 h
P4DPSG6	0,378	0,338	0,250
	0,021	0,019	0,014
	0,015	0,014	0,010
P4DPSG13	0,746	0,526	0,332
	0,042	0,030	0,019
	0,030	0,021	0,013
P4DPSG26	1,579	0,897	0,471
	0,089	0,050	0,026
	0,064	0,036	0,019

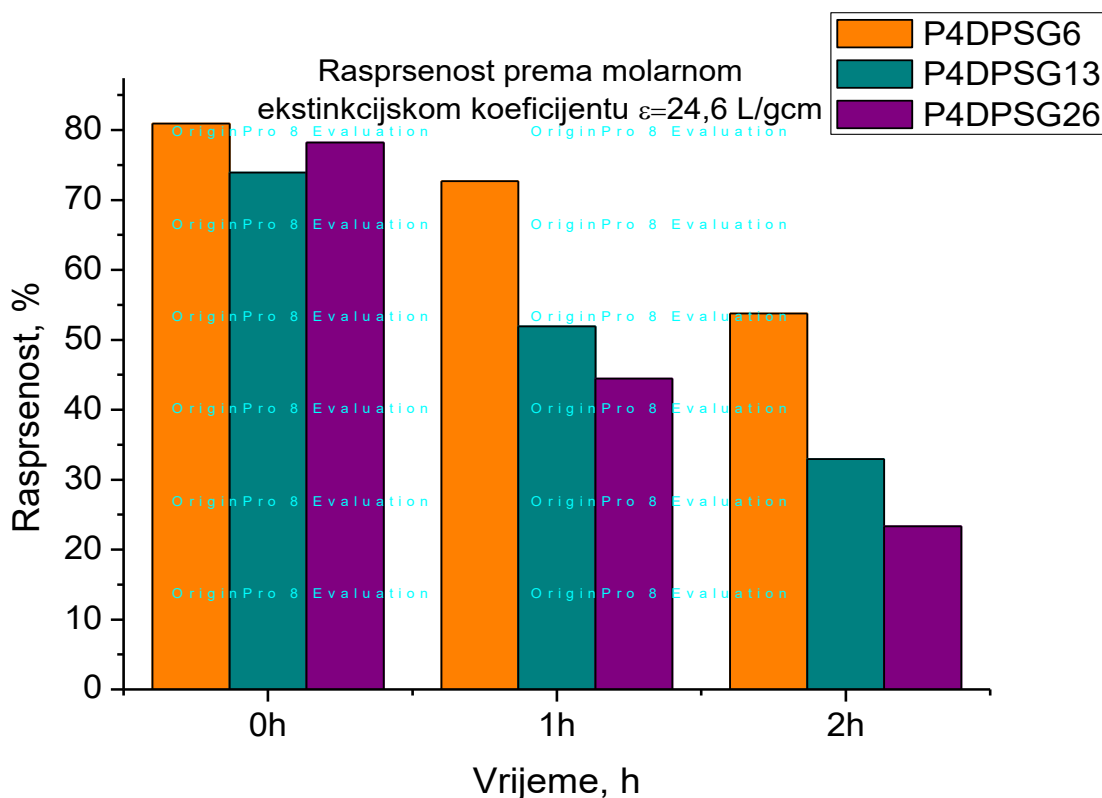
Tablica 4.2.16. Vrijednosti raspršenosti uzoraka nanofluida nakon centirfugalne sedimentacije (gornji red - prema baždarnom pravcu, donji red - prema ekstincijskom koeficijentu = 24,6 L/g cm)

Raspršenost, %	0 h	1 h	2 h
	112,40	100,48	74,34
P4DPSG6	80,95	72,70	53,77
	102,17	72,08	45,35
P4DPSG13	73,95	51,94	32,92
	108,18	61,44	32,18
P4DPSG26	78,24	44,45	23,33

Na slikama 4.2.15. i 4.2.16. prikazana je raspršenost u nanofluidima koji su sedimentirali centrifugalnom sedimentacijom (od 0 do 2h). Vrijednosti raspršenosti izračunate su pomoću baždarnog pravca i molarnog ekstincijskog koeficijenta pri 660 nm.



Slika 4.2.15. Raspršenost nanofluida nakon centrifugalne sedimentacije (prema baždarnom pravcu)



Slika 4.2.16. Raspršenost nanofluida nakon centrifugalne sedimentacije (prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu)

4.3. Određivanje viskoznosti

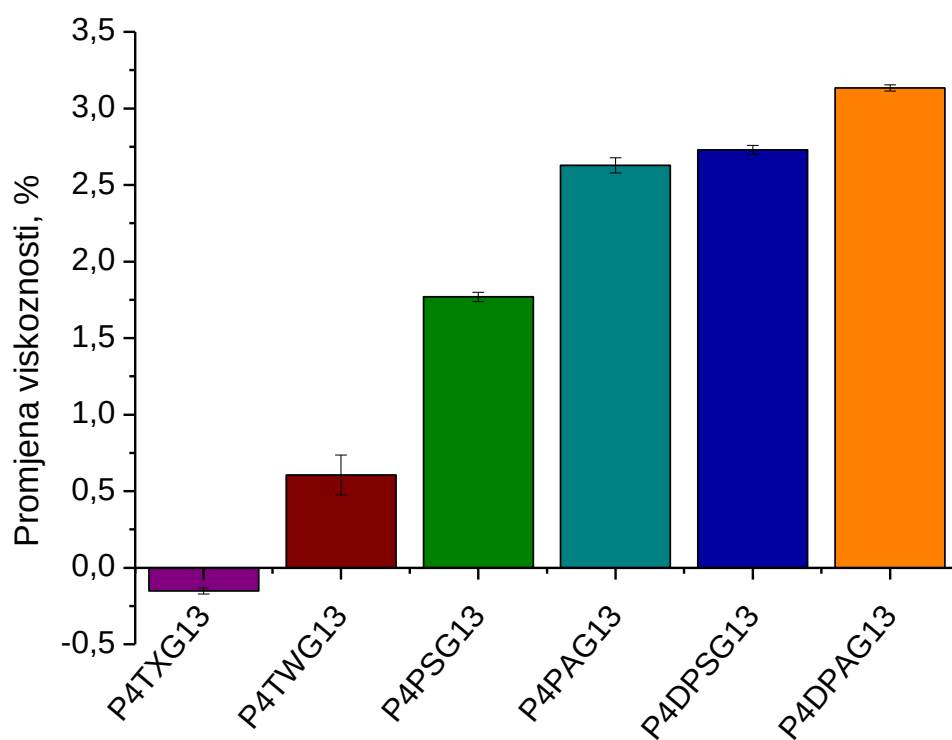
Viskoznost kao mjera unutarnjeg otpora gibanju kapljevine, bitno utječe na sedimentaciju. Porast viskoznosti utječe na brzinu sedimentacije na način da se ona smanjuje. U prvoj fazi eksperimenta pripremljene su otopine baznog fluida i površinski aktivnih tvari bez nanočestica. Mjerenje je napravljeno koristeći viskozimetar po Cannon-Fenskeu. Viskozimetar se prvo napunio kapljevnom te se uroni u kupelj. Zatim se mjerilo vrijeme potrebno da kapljevina prođe od gornje oznake do donje oznake. U tablici 4.3.1. prikazane su vrijednosti dobivenih viskoznosti i vremena protjecanja tekućine.

Tablica 4.3.1. Vrijednosti viskoznosti otopina

Uzorak	Temperatura, °C	Vrijeme prolaza kapljevine, s	Kinematička viskoznost, $mm^2 s^{-1}$
PAO 4	40 ± 0,1	181,60 ± 0,53	19,79 ± 0,05
PAO 4 + 0,1% TX100	40 ± 0,1	181,27 ± 0,20	19,76 ± 0,02
PAO 4 + 0,1% TW20	40 ± 0,1	182,65 ± 1,21	19,91 ± 0,13
PAO 4 + 0,1% PS	40 ± 0,1	184,75 ± 0,32	20,14 ± 0,03
PAO 4 + 0,1% PA	40 ± 0,1	186,55 ± 0,33	20,31 ± 0,05
PAO 4 + 0,1% DPS	40 ± 0,1	187,24 ± 0,23	20,33 ± 0,03
PAO 4 + 0,1% DPA	40 ± 0,1	185,27 ± 0,74	20,41 ± 0,02

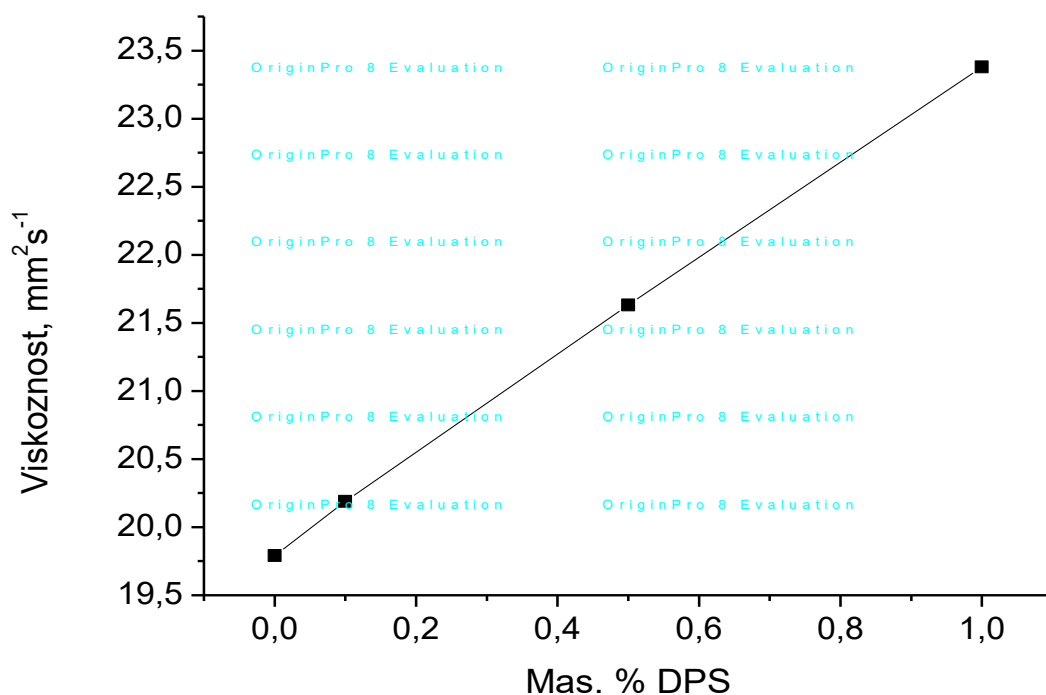
Tablica 4.3.2. Prikaz izmjerenih vrijednosti viskoznosti

Uzorak	Temperatura, °C	Vrijeme prolaza kapljavine, s	Kinematička viskoznost, $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
PAO 4	$40 \pm 0,1$	$181,60 \pm 0,53$	$19,79 \pm 0,05$
PAO 4 + 0,1 mas. % DPS	$40 \pm 0,1$	$185,27 \pm 0,75$	$20,19 \pm 0,08$
PAO 4 + 0,5 mas. % DPS	$40 \pm 0,1$	$198,42 \pm 1,00$	$21,63 \pm 0,11$
PAO 4 + 1,0 mas. % DPS	$40 \pm 0,1$	$214,48 \pm 1,60$	$23,38 \pm 0,17$



Slika 4.3.1. Postotna promjena viskoznosti uzoraka u odnosu na bazni fluid

Na slici 4.3.2. prikazana je promjena viskoznosti u ovisnosti sa udjelom DPS-a. Vrijednosti viskoznosti otopina rastu s povećanjem udjela DPS.



Slika 4.3.2. Promjena viskoznosti otopine u ovisnosti s udjelom DPS-a

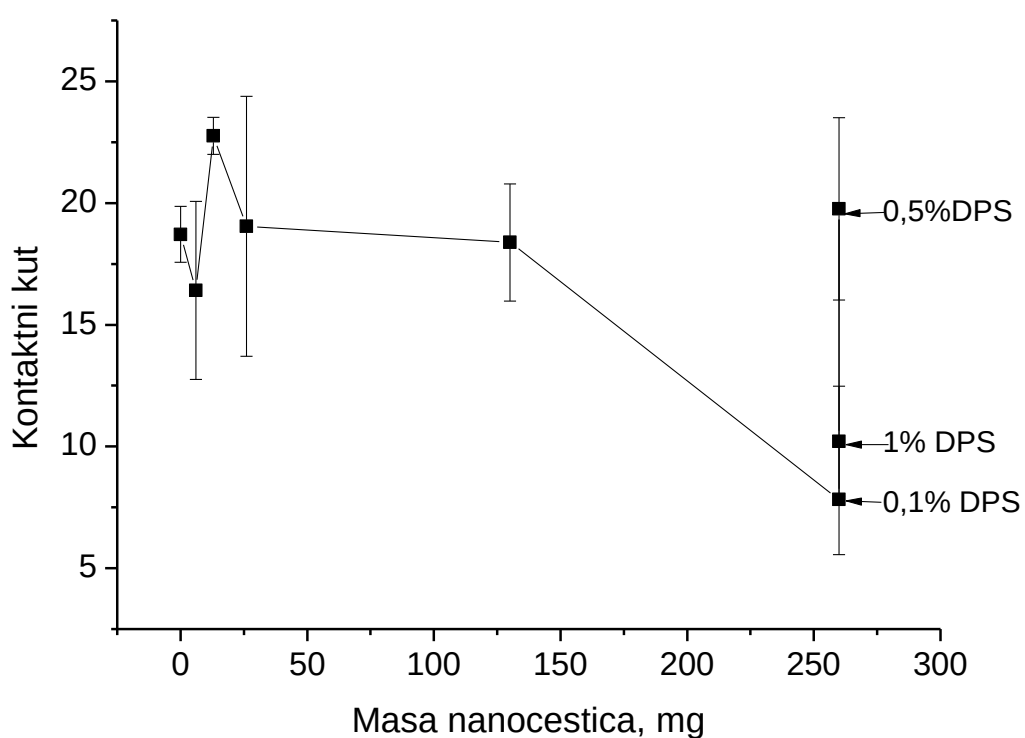
Dodavanje DPS u PAO 4 ulje se pokazalo kao najbolja kombinacija površinski aktivne tvari i baznog fluida. DPS utječe na viskoznost tako što ju povećava otapanjem u nastaloj otopini, a i sprječava sedimentaciju i aglomeraciju.

4.4. Određivanje kontaktnog kuta

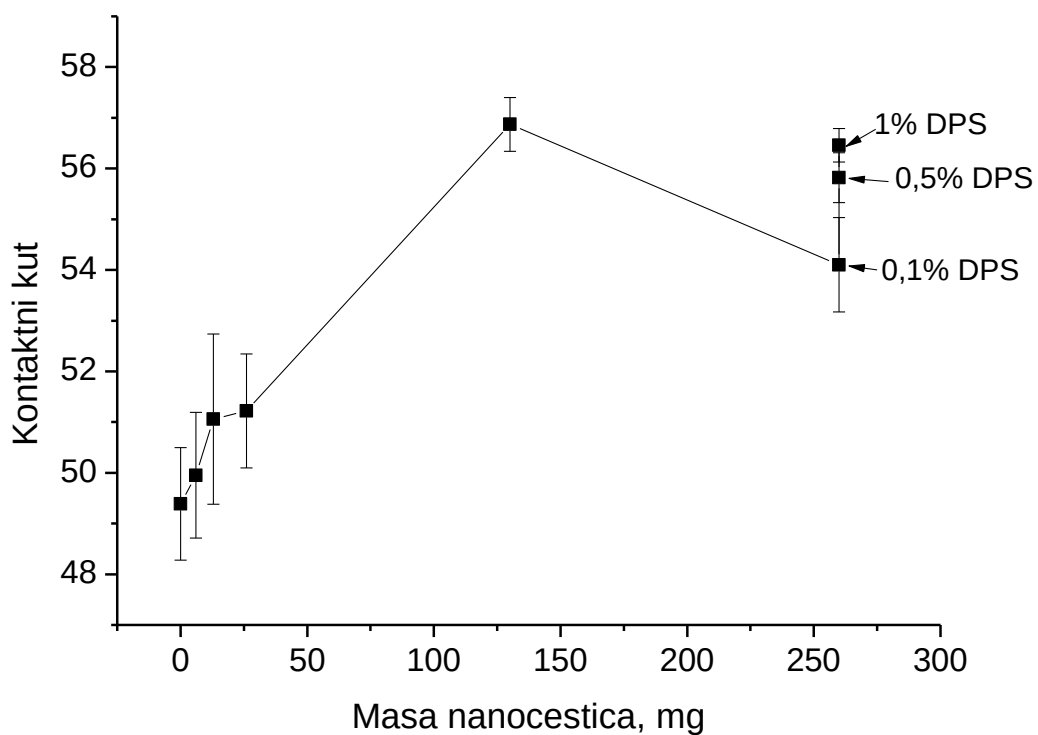
Goniometar je uređaj korišten za mjerenje kontaktnog kuta na granici faza čvrsto-kapljevito-plinovito. Pri mjerenju, kao čvrsta faza korištena je teflonska, metalna i staklena podloga. Kontaktni kut definiran kao mjera kojom se opisuje razmjer močenja, kod maziva bi trebao biti što manji. Manji kontaktni kut, znači bolje pokrivanje površine mazivom ali i manje trošenje zbog bolje mazivosti. Tablica 4.4.1. daje rezultate izmjerenog kontaktnog kuta za čisto PAO 4 ulje i pripravljene nanofluide.

Tablica 4.4.1. Izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta

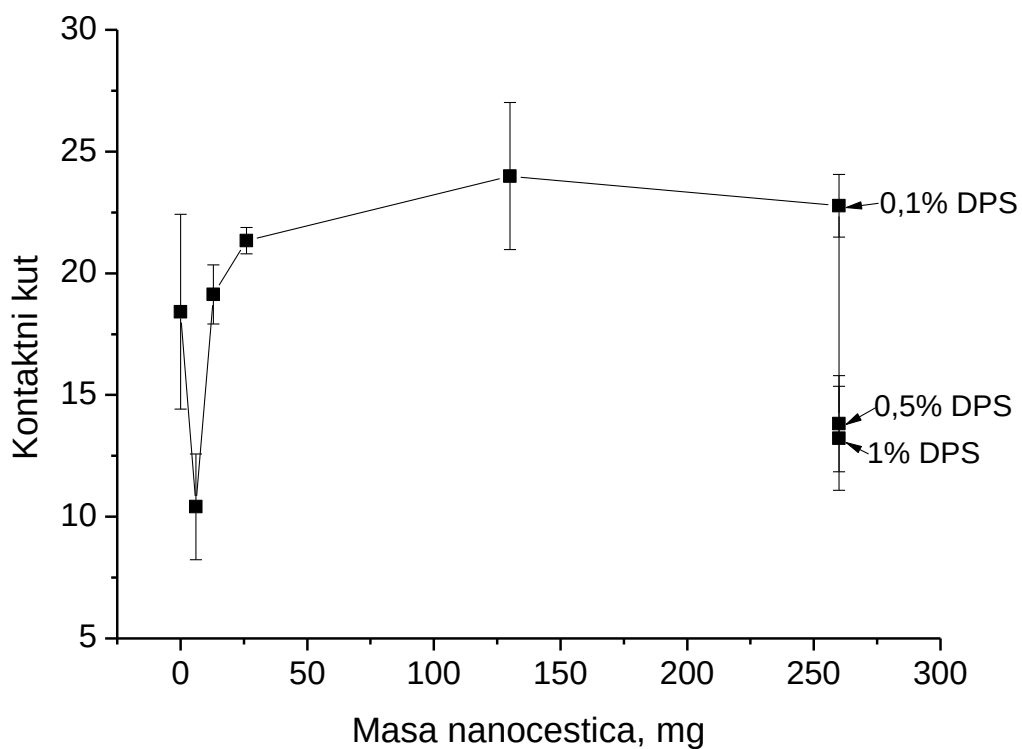
Uzorak	Uzorak/ metal	Uzorak/ staklo	Uzorak/ teflon
PAO 4	$18,42 \pm 4,00$	$18,71 \pm 1,15$	$49,39 \pm 1,11$
P4DPSG6	$10,41 \pm 2,17$	$16,41 \pm 3,66$	$49,95 \pm 1,24$
P4DPSG13	$19,13 \pm 1,21$	$22,76 \pm 0,76$	$51,06 \pm 1,68$
P4DPSG26	$21,34 \pm 0,54$	$19,05 \pm 5,34$	$51,22 \pm 1,12$
P4DPSG130	$23,99 \pm 3,02$	$18,38 \pm 2,41$	$56,87 \pm 0,53$
P4DPSG260	$22,77 \pm 1,29$	$7,82 \pm 2,26$	$54,10 \pm 0,93$
P4DPSG260(0,5)	$13,82 \pm 1,97$	$19,76 \pm 3,75$	$55,82 \pm 0,49$
P4DPSG260(1)	$13,22 \pm 2,14$	$10,21 \pm 2,26$	$56,46 \pm 0,33$



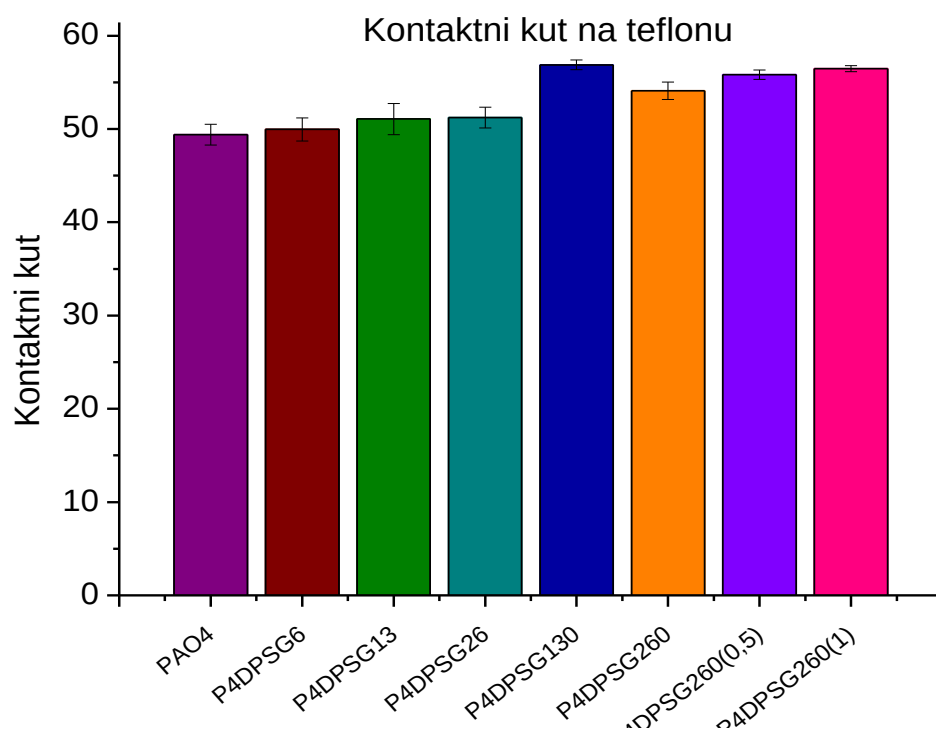
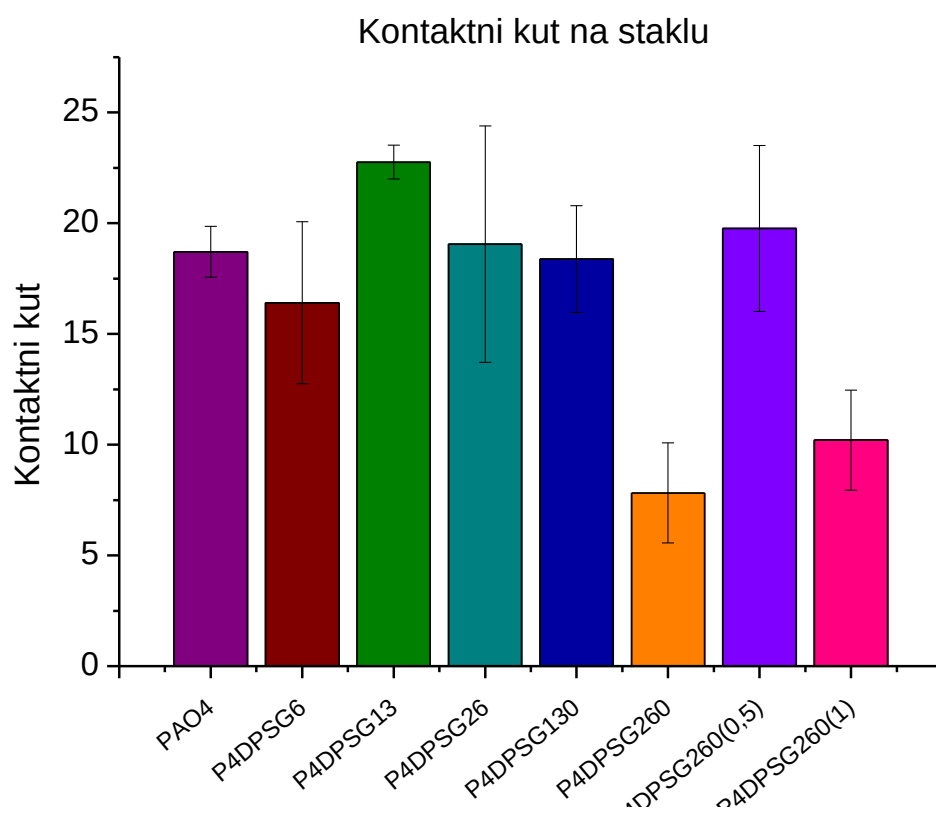
Slika 4.4.1. Rezultat mjerenja kontaktnog kuta na staklenoj površini

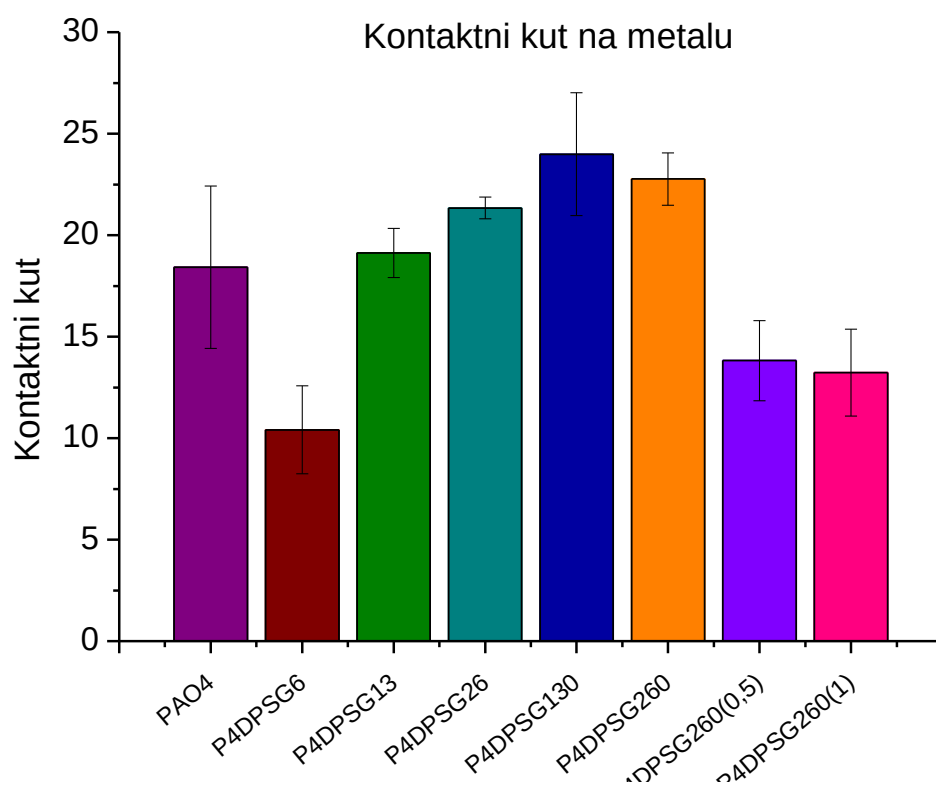


Slika 4.4.2. Rezultat mjerenja kontaktnog kuta na teflonskoj površini

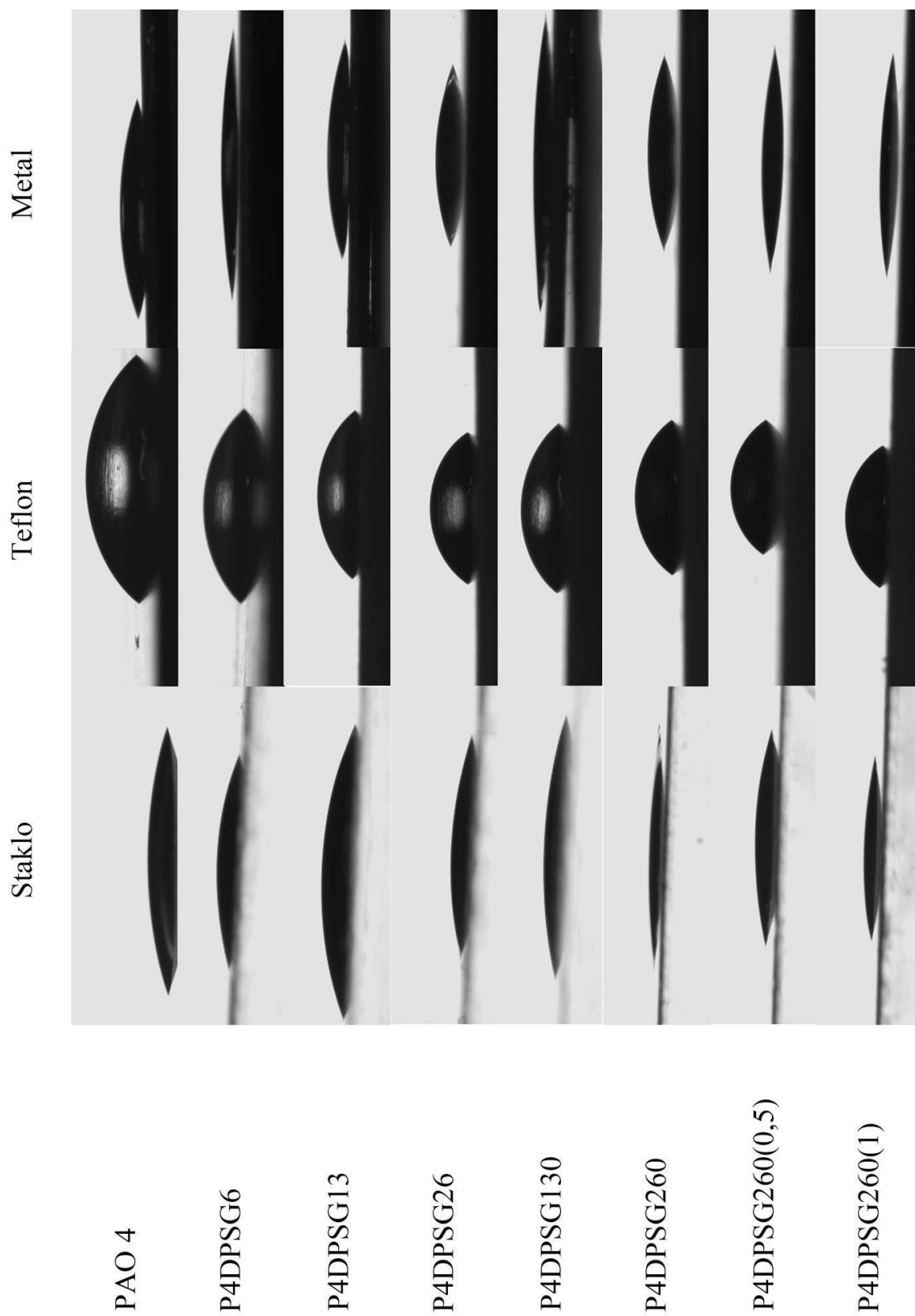


Slika 4.4.3. Rezultat mjerenja kontaktnog kuta na metalnoj površini





Slika 4.4.4. Vrijednost kontaktnog kuta uzorka na staklu, teflonu i metalu (odozgo prema dolje)



Slika 4.4.5. Kontaktni kut na površinama metal-teflon-staklo

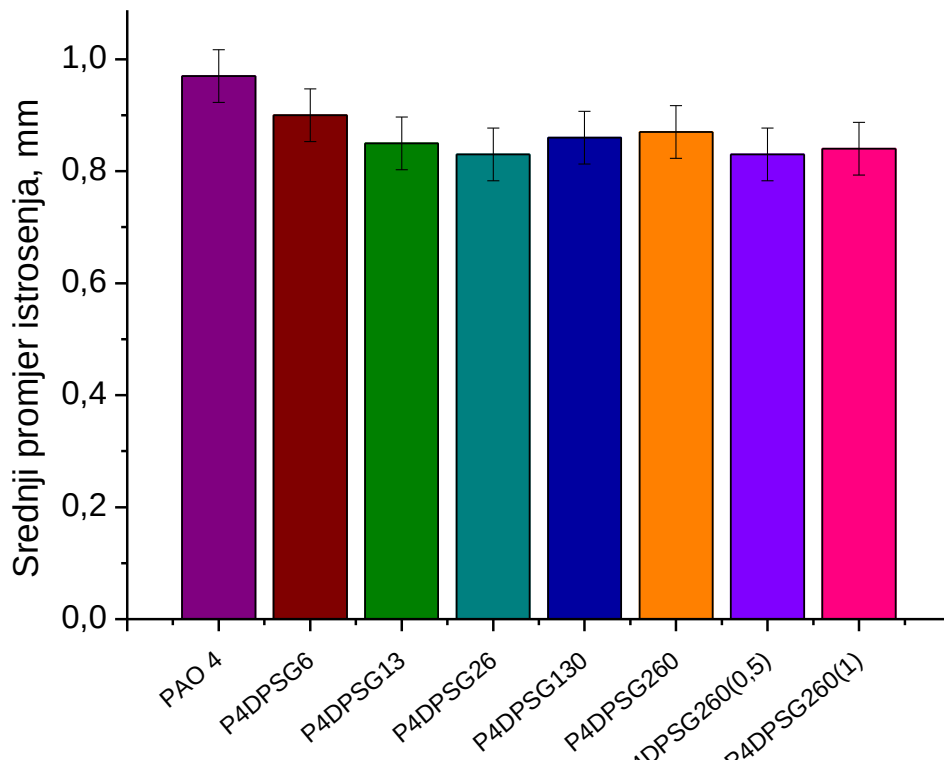
Rezultati iz tablice 4.4.1. pokazuju da su najveći kontaktni kutevi izmjereni na teflonskoj površini, a najmanji na staklenoj i metalnoj. Promatrajući teflonsku površinu, može se zaključiti da interakcijom između teflonske površine i molekula PAO 4 ulja dolazi do povećanja površinske energije, što rezultira povećanjem kontaktnog kuta. Najveći kontaktni kut na teflonu imaju P4DPS130 i P4DPS260(1). Kod staklene i metalne površine se dodatkom DPS-a u PAO 4 ulje, površinska energija smanjuje, a time je i kontaktni kut manji. Međutim, ova metoda je pokazala niz odstupanja, te nije moguće izvesti valjane zaključke.

4.5. Ispitivanje tribološkog svojstva trošenja

Za ispitivanje tribološkog svojstva trošenja koristio se uređaj s 4 kuglice u laboratoriju tvrtke INA Maziva. Radi određivanja otpornosti maziva na trošenje pripremljeno je osam nanofluida s različitim udjelima grafena i DPS. Uređaj se sastoji se od jedne rotirajuće i tri nepomične kuglice, koje su napravljene od istog materijala i istih su dimenzija. Nalaze se u obliku tetraedra. U tablici i na slici 4.5.1. prikazani su rezultati testa trošenja.

Tablica 4.5.1. Rezultati testa trošenja

Uzorak	Srednji promjer istrošenja, mm (metoda ASTM D 4172)
PAO 4	0,97
P4DPSG6	0,90
P4DPSG13	0,85
P4DPSG26	0,83
P4DPSG130	0,86
P4DPSG260	0,87
P4DPSG260(0,5)	0,83
P4DPSG260(1)	0,84



Slika 4.5.1. Rezultati testa trošenja (ASTM D 4712); odstupanje metode iznosi 0,2 mm

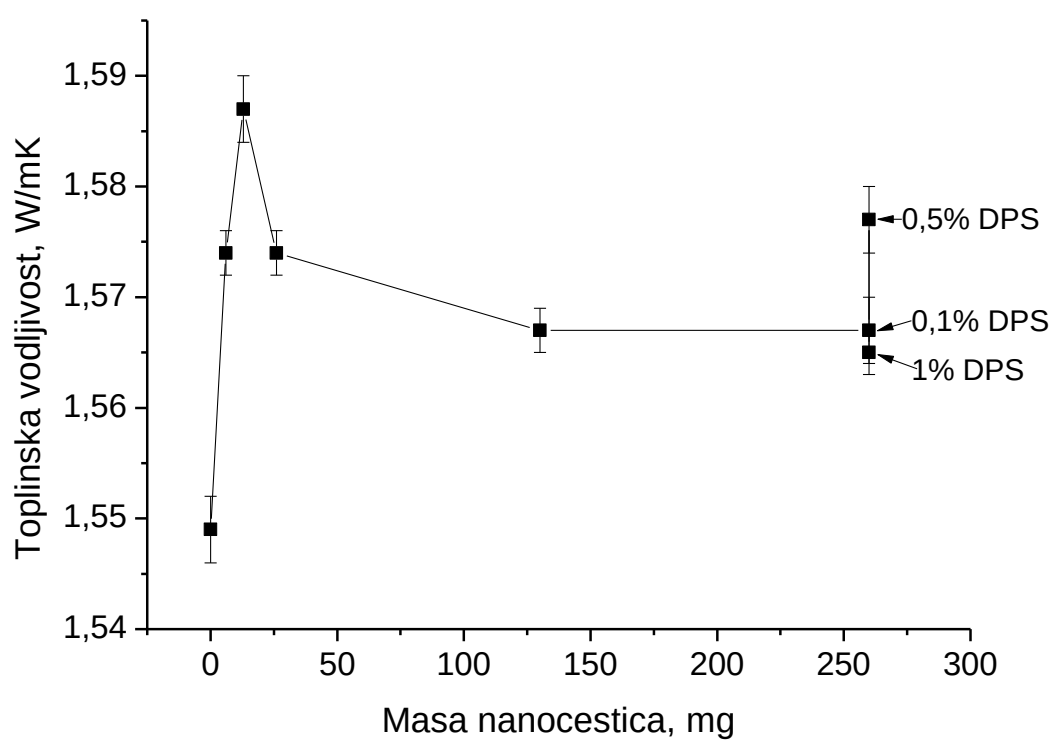
Kad god postoje površine koje se kreću jedna po drugoj, može doći do trošenja. Kako bi se izbjegla ta pojava, koriste se maziva čija je funkcija smanjenje trošenja površina u direktnom kontaktu, podmazivanjem. To će rezultirati manjim srednjim promjerom trošenja. Iz tablice 4.5.1. može se primjetiti smanjenje srednjeg promjera istrošenja kod nanofluida u usporedbi s čistim baznim fluidom. Može se zaključiti da na pad srednjeg promjera istrošenja utječu ujedno i porast udjela grafena ali i povećanje udjela DPS-a, s tim da dolazi do naglog porasta srednjeg promjera istrošenja kod P4DPS130 i P4DPS260.

4.6. Mjerenje toplinske vodljivosti

Nanofluidima iz druge faze eksperimenta također je izmjerena i toplinska vodljivost. Toplinska vodljivost je mjerena 0., 2. i 15. dan korištenjem Linseis - THB (Transient Hot Bridge) uređaja. Mjerenje je napravljeno tako što se senzor uronio u 120 ml uzorka pri čemu se slao toplinski impuls u nanofluid te se izmjerila temperatura s obzirom na vrijeme. Toplina dovedena u uzorak brzo se širi uzorkom, ako uzorak dobro provodi toplinu. Senzor uređaja tada registrira smanjenje topline i pomoću odgovarajućeg algoritma računa koeficijent toplinske vodljivosti. Ta se metoda naziva metodom toplinskog impulsa. Tablica 4.6.1. prikazuje rezultate mjerenja toplinske vodljivosti.

Tablica 4.6.1. Rezultati mjerenja toplinske vodljivosti za 0. dan

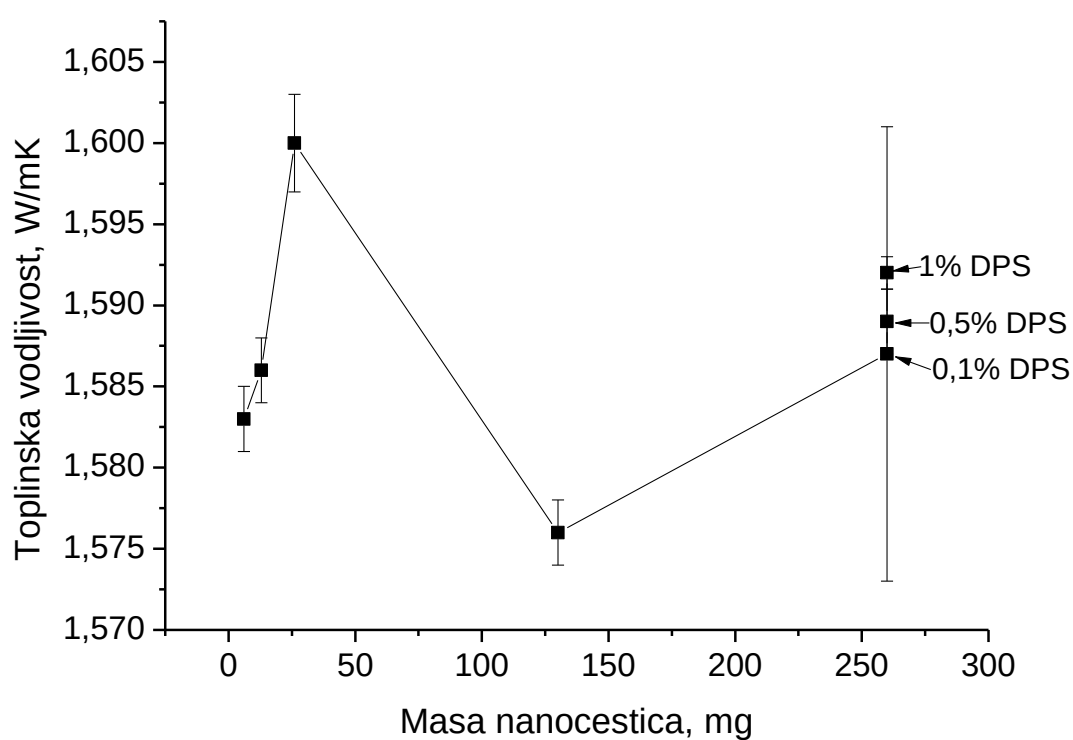
	Toplinska vodljivost, W/m K	Temperatura, °C
P4	1,549±0,003	23,30±0,464
P4DPSG6	1,574±0,002	24,51±0,144
P4DPSG13	1,587±0,003	22,98±0,160
P4DPSG26	1,574±0,002	24,67±0,076
P4DPSG130	1,567±0,002	23,06±0,173
P4DPSG260	1,567±0,003	25,00±0,120
P4DPSG260(0,5)	1,577±0,003	24,67±0,087
P4DPSG260(1)	1,565±0,002	24,60±0,092



Slika 4.6.1. Promjena toplinske vodljivosti P4DPS nanofluida, 0. dan

Tablica 4.6.2. Rezultati mjerenja toplinske vodljivosti za 2. dan

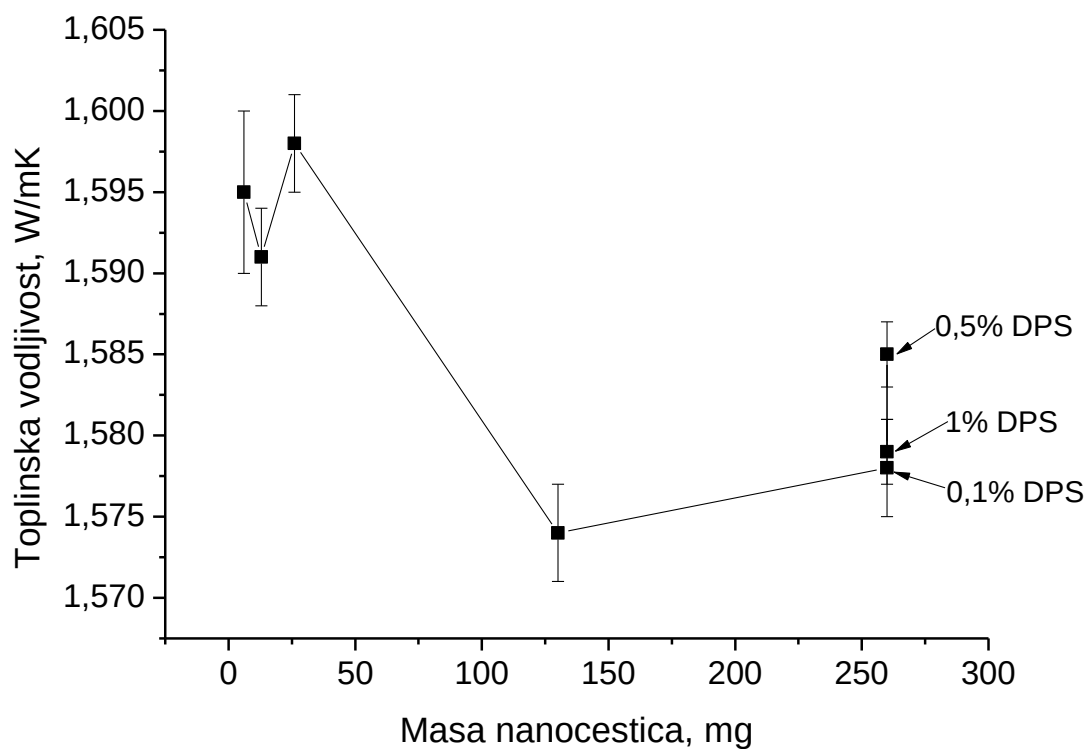
	Toplinska vodljivost, W/m K	Temperatura, °C
P4DPSG6	1,583±0,002	23,78±0,354
P4DPSG13	1,586±0,002	23,78±0,132
P4DPSG26	1,600±0,003	24,30±0,080
P4DPSG130	1,576±0,002	24,62±0,308
P4DPSG260	1,587±0,014	25,21±0,160
P4DPSG260(0,5)	1,589±0,002	25,75±0,128
P4DPSG260(1)	1,592±0,001	25,66±0,198



Slika 4.6.2. Promjena toplinske vodljivosti P4DPS nanofluida, 2. dan

Tablica 4.6.3. Rezultati mjerenja toplinske vodljivosti za 15. dan

	Toplinska vodljivost, W/ m K	Temperatura, °C
P4DPSG6	1,595±0,005	24,70±0,188
P4DPSG13	1,591±0,003	25,12±0,154
P4DPSG26	1,598±0,003	25,29±0,089
P4DPSG130	1,574±0,003	25,29±0,155
P4DPSG260	1,578±0,003	25,61±0,118
P4DPSG260(0,5)	1,585±0,002	25,53±0,086
P4DPSG260(1)	1,579±0,002	24,59±0,116



Slika 4.6.3. Promjena toplinske vodljivosti P4DPS nanofluida, 15. dan

Na slikama od 4.6.1. do 4.6.3. prikazani su rezultati mjerenja toplinske vodljivosti. Toplinska vodljivost na početku mjerenja raste s povećanjem mase grafena do P4DPSG13, zatim blago pada do P4DPSG130 i ponovo konstantno raste u točkama sa koncentracijama PAT (0,1, 0,5 i 1,0 %) od kojih koncentracija od 0,5 % ima najvišu toplinsku vodljivost. Petnaest dana nakon prvoga mjerenja dolazi do porasta u toplinskoj vodljivosti svih pripremljenih nanofluida.

5. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu eksperimentalni dio se provodio u dvije faze. U prvoj fazi pripravljeno je sedam nanofluida s PAO 4 uljem, koje se koristilo kao bazni fluid. U njega su dodane jednake količine grafena i površinski aktivnih tvari (PAT), ali različitih vrsta PAT. Koristile su se sljedeće površinski aktivne tvari: Tween 20, Triton X-100, te polimerni aditivi PS, PA, DPS, DPA. Pripravljene nanofluidi su sedimentirali 60. dana pod utjecajem gravitacijske sile i 90 min pod utjecajem centrifugalne sile. Na osnovu UV/VIS apsorpcijskog spektra svih nanofluida, kao najstabilniji se, nakon 15. dana mjerenja, pokazao P4DPSG13.

U drugoj fazi eksperimentalnog dijela također je pripravljeno sedam nanofluida, koristeći DPS, kao najbolju površinski aktivnu tvar, te PAO 4 ulje. U njih su dodane različite količine grafena (6-260 mg) i DPS (0,1, 0,5 i 1,0 mas. %). Nanofluidi su sedimentirali pod utjecajem gravitacijske sile 60. dana, a pod utjecajem centrifugalne, 90 min. Detaljnom analizom UV/VIS apsorpcijskog spektra, primijećeno je značajno smanjenje koncentracije grafena u nanofluidima, pa se može zaključiti da su pripremljeni nanofluidi razmjerno nestabilni.

Za određivanje viskoznosti pripravljene su otopine odgovarajućih površinski aktivnih tvari u PAO 4 ulju, bez dodatka grafena. Analizom rezultata može se za otopine s PAT, iz prve faze eksperimenata, zaključiti da dolazi do promjene viskoznosti u rasponu od -0,2 do 3,3 %, dok kod otopina s različitim koncentracijama DPS (0,1, 0,5 i 1,0 mas. %) dolazi do porasta viskoznosti s povećanjem udjela DPS.

Izmjeren je i kontaktni kut pripremljenih nanofluida na metalu, teflonu i staklu. Iz rezultata se može primijetiti da najmanje kontaktni kut zatvaraju metalna i staklena površina. Kod metala se primjećuje smanjenje kontaktnog kuta s povećanjem količine grafena, dok kod stakla dolazi do velikih odstupanja što je primijećeno pri mjerenju, pa se ne mogu iznijeti valjani zaključci za staklo. Ta odstupanja se mogu pripisati nečistoćama na staklenoj površini, promjenama temperature i volumena kapi. Rezultati za teflonsku površinu ukazuju da dolazi do povećanja površinske energije, što uzrokuje povećanje kontaktnog kuta.

Rezultati testa trošenja ukazuju da su najbolja zaštitna maziva P4DPSG26 i P4DPSG260(0,5) jer je s njima postignuto najmanje trošenje kuglica (0,83 mm). Najlošija svojstva trošenja ima PAO 4 jer ima najveći srednji promjer trošenja (0,97 mm).

Analizom rezultata toplinske vodljivosti primijećen je porast toplinske vodljivosti kod svih uzoraka nanofluida odmah nakon njihove pripreme u usporedbi sa PAO 4 uljem.

6. SIMBOLI

A	apsorbancija,
b	duljina puta svjetlosti kroz uzorak, cm
C	baždarna konstanta viskozimetra, $\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$
c	koncentracija tvari u otopini, mg cm^{-3}
g	gravitacijska akceleracija, m s^{-2}
I	izlazni intenzitet zračenja, W m^{-2}
I_0	ulazni intenzitet zračenja, W m^{-2}
m	masa, mg
R	polumjer nanočestice, m
t	vrijeme protoka kapljevine kroz kapilaru, s
v_s	brzina taloženja, m s^{-1}
γ	masena koncentracija, g/L
ϵ	molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent, $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$
η	dinamička viskoznost, Pa s
ν	kinematička viskoznost, $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	gustoća, kg m^{-3}
ρ_f	gustoća fluida, kg m^{-3}
ρ_s	gustoća čestica, kg m^{-3}
PAO 4	polialfaolefinsko sintetsko ulje
PAT	površinski aktivna tvar
UV/VIS	ultraljubičasti i vidljivi dio elektromagnetskog spektra
TW-20	TWEEN® 20
TX-100	Triton X-100

7. LITERATURA

1. Kleinstreuer, C., Feng, Y., Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement: a review, *Nanoscale Research Letters*, 6 (2011) 1-13
2. Singh, A. K., Thermal Conductivity of Nanofluids, *Defence Science Journal*, 5 (2008) 600-607
3. Lomascolo, M., Colangelo, G., Milanese, M., Risi, A., Review of heat transfer in nanofluids: Conductive, convective and radiative experimental results, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 (2015) 1182–1198
4. Timofeeva, E. V., Nanofluids for Heat Transfer – Potential and Engineering Strategies, u: Ahsan, A., Two Phase Flow, Phase Change and Numerical Modeling, *InTech* (2011) 435-450
5. Šavar, M., Virag, Z., Džijan, I., *Mehanika fluida, Skripta-predavanja*, Zagreb, 2014
6. Sivashanmugam P., Application of Nanofluids in Heat Transfer, *InTech*, (2012) 412-440
7. Das, S. K., Choi, S. U. S., Yu, W., Pradeep, T., *Nanofluids : Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2008) 1-163.
8. Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., Bhowmick, A.K., A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science*, 36 (2011) 638–670
9. Ivanković, M., Polimerni nanokompoziti, *Polimeri*, 28 (2007) 156-167
10. Warner J.H., Schaffel F., Rummeli M.H., Bachmatiuk A., Graphene : fundamentals and emergent applications, *Elsevier*, 1 (2013) 1-449
11. Skakalova, V., Kaiser, A.B., Graphene – properties, preparation, characterisation and devices, *Woodhead Publishing, Elsevier*, 57 (2014) 28-401
12. Han, Z., Fina, A., Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review, *Progress in Polymer Science, Elsevier*, 36 (2011) 914-944
13. Tian X., Sarkar S., Pekker A., Moser M.L., Kalinina I., Bekyarova E., Itkis M.E., Haddon R.C., Optical and electronic properties of thin films and solutions of functionalized forms of graphene related carbon materials, *Elsevier*, 72 (2014) 82-88
14. Taylor, R., Coulombe, S., Otanicar, T., Phelan, P., Gunawan, A., Lv, W., Rosengarten, G., Prasher, R., Tyagi, H., Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013) 1-52.
15. Sertić-Bionda, K., *Procesi prerade nafte*, 2006, 27
16. Glasnović, A., *Katalog opreme*, 2007, 52
17. Pedišić, Lj., Petran, J., Munić, J., Polenus, I., Mogućnost primjene biorazgradljivih baznih ulja u čistim uljima za obradbu metala, 48 (2009) 193-228

8. ŽIVOTOPIS

Ana Marija Bogdan je rođena 12. 6.1993. godine u Splitu. Do svoje 18. godine živi u Širokom Brijegu, gdje završava osnovnu školu, a zatim i gimnaziju fra Dominika Mandića. 2011. upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Aktivno se služi engleskim i njemačkim jezikom.