

# Utjecaj dodavanja aditiva i ugljičnih nanocijevi na sposobnost ohlađivanja sredstava za gašenje

---

Milonja, Alan

Master's thesis / Diplomski rad

2019

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:386640>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-27**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Alan Milonja**

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**UTJECAJ ADITIVA I UGLJIKOVIH  
NANOCIJEVI NA SPOSOBNOST  
OHLAĐIVANJA U SREDSTVU ZA  
GAŠENJE**

Mentori:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student:

Alan Milonja

Zagreb, 2019.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ALAN MILONJA** Mat. br.: **0069055213**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj dodavanja aditiva i ugljičnih nanocijevi na sposobnost ohlađivanja sredstava za gašenje**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The influence of additional additives and carbon nanotubes on the quenching properties of quenchants**

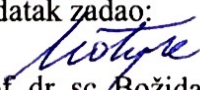
Opis zadatka:


Toplinska obrada jedan je od najvažnijih procesa u mnogim proizvodnim procesima industrije. Kaljenje je poznato kao najčešći postupak toplinske obrade, sastoji se od zagrijavanja obratka na temperaturu austenitizacije i odgovarajućeg gašenja. Ispravan odabir sredstva za gašenje smanjuje rizik od vlačnih naprezanja i također pucanja i deformacije obradaka. Ulja za gašenje moraju imati izvrsnu oksidacijsku i toplinsku otpornost te otpornost na stvaranje taloga, ne smiju imati povišenu točku paljenja i prihvatljive karakteristike prijenosa topline. Sredstva za gašenje sadrže bazno ulje i različite vrste aditiva prema potrebnoj brzini ohlađivanja za odgovarajuću kvalitetu čelika. Kao bazno ulje moguće je koristiti mineralna, sintetička i prirodna ulja, odvojeno ili u kombinaciji. Mineralna bazna ulja često se koriste zbog stabilnosti u odnosu prema prirodnim uljima i niže cijene u usporedbi sa sintetičkim uljima. Postoje u primjeni brojni sastavi ulja za kaljenje, ali osim funkcionalnih svojstva, zahtjevi zaštite okoliša i sigurnosti imaju snažan utjecaj na odabir komponenti. Promjenom sastava ulja za gašenje, baznog ulja i aditiva, svojstva sposobnosti ohlađivanja također se mijenjaju. U ovom radu potrebno je provesti ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava kao i svojstva sposobnosti ohlađivanja novih sastava ulja za gašenje s različitim aditivima. Krivulje hlađenja za različite sastave odrediti prema ISO 9950 standardu.

Zadatak zadan:  
26. rujna 2019.

Rok predaje rada:  
28. studenog 2019.

Predviđeni datum obrane:  
04. prosinca 2019.  
05. prosinca 2019.  
06. prosinca 2019.

Zadatak zadao:  
  
prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu. Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom red. prof. dr. sc. Božidara Matijevića te je predan kao Diplomski rad u akademskoj godini 2019/2020.

Zahvaljujem se mentoru, red. prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću na mentorstvu i usmjeravanju tijekom izrade ovog rada te na pomoći i iskazanom strpljenju prilikom izvedbe ispitivanja.

Alan Milonja

**SADRŽAJ**

POPIS SLIKA .....	II
POPIS TABLICA .....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
SAŽETAK .....	VII
SUMMARY .....	VIII
1. UVOD .....	1
1.1. Toplinska obrada .....	1
1.1.1. Kaljenje .....	2
1.1.1.1. TTT dijagrami .....	4
1.1.2. Gašenje .....	5
1.1.2.1. Postupak gašenja .....	6
1.1.2.2. Sredstva za gašenje .....	7
1.1.2.3. Usporedba ulja sa drugim sredstvima za gašenje .....	7
1.1.2.4. Gašenje u ulju .....	8
1.2. Nanomaterijali .....	9
1.2.1. Ugljikove nanocijevi .....	9
1.3. Pregled dosadašnjih istraživanja .....	10
2. HIPOTEZA I OPĆI CILJEVI RADA .....	12
3. METODOLOGIJA RADA .....	13
3.1. Priprema uzoraka .....	13
3.1.1. Homogenizacija uzorka 3, uzorka 4, uzorka 5 i uzorka 6 .....	14
3.2. Metode ispitivanja .....	19
4. REZULTATI .....	26
4.1. Krivulje ohlađivanja uzorka 1 .....	27
4.2. Krivulje ohlađivanja uzorka 2 .....	30
4.3. Krivulje ohlađivanja uzorka 3 .....	34
4.4. Krivulje ohlađivanja uzorka 4 .....	38
4.5. Krivulje ohlađivanja uzorka 5 .....	42
4.6. Krivulje ohlađivanja uzorka 6 .....	44
5. RASPRAVA .....	47
6. ZAKLJUČAK .....	49
POPIS LITERATURE .....	50

## POPIS SLIKA

- Slika 1. Postupak toplinske obrade (temperatura – vrijeme) [1]
- Slika 2. Dijagram postupka kaljenja nekog podeutektoidnog čelika [1]
- Slika 3. Korištenje Fe – Fe<sub>3</sub>C dijagrama kod postupka kaljenja čelika [1]
- Slika 4. Određivanje temperature austenitizacije podeutektoidnih čelika [1]
- Slika 5. Određivanje temperature austenitizacije nadeutektoidnih čelika [1]
- Slika 6. TTT – dijagram (Time Temperature Transformation) [1]
- Slika 7. Leidenfrostov fenomen [3]
- Slika 8. Krivulje hlađenja za različita sredstva za gašenje [4]
- Slika 9. Višeslojne ugljikove nanocijevi prikazane pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa sa emisijom polja elektrona (FE SEM) [11]
- Slika 10. Porast broja publikacija o nanofluidima u zadnjih 10 godina [13]
- Slika 11. Prikaz aparature za ultrazvučnu homogenizaciju - Sonopuls HD 3400“
- Slika 12. Lijevo prikazan uzorak 3 prije postupka homogenizacije i desno nakon postupka homogenizacije
- Slika 13. Lijevo prikazan uzorak 4 prije postupka homogenizacije i desno nakon postupka homogenizacije
- Slika 14. Usporedba predane energije Uzoraka 3 i 4
- Slika 15. Usporedba temperatura Uzoraka 3 i 4
- Slika 16. Prikaz mjerno-analitičkog sustava IVF Smart Quench za ispitivanje krivulja ohlađivanja prema normi ISO 9950 [18]
- Slika 17. Mjerna proba sa izoliranim termoelementom u središtu tipa K promjera 1,5 mm
- Slika 18. Mjerna proba zagrijana na 850 °C
- Slika 19. Mjerna proba uronjena u ispitni uzorak (sredstvo za gašenje)
- Slika 20. Mjerno-analitičkog sustava IVF Smart Quench bilježi i snima tijekom krivulje ohlađivanja

Slika 21. Karakterističan izgled krivulje ohlađivanja (a) ulja za kaljenje i iz nje izračunate krivulje brzine ohlađivanja (b) s označenim fazama ohlađivanja [18]

Slika 22. Krivulja ohlađivanja uzorka 1 pri temperaturi od 23 °C

Slika 23. Krivulja ohlađivanja uzorka 1 pri temperaturi od 50 °C

Slika 24. Krivulje ohlađivanja uzorka 1 pri temperaturama od 23 °C, 50 °C i 80 °C

Slika 25. Krivulja ohlađivanja uzorka 2 pri temperaturi od 23 °C

Slika 26. Krivulja ohlađivanja uzorka 2 pri temperaturi od 50 °C

Slika 27. Krivulja ohlađivanja uzorka 2 pri temperaturi od 80 °C

Slika 28. Krivulje ohlađivanja uzorka 2 pri temperaturama od 23 °C, 50 °C i 80 °C

Slika 29. Krivulja ohlađivanja uzorka 3 pri temperaturi od 22 °C

Slika 30. Krivulja ohlađivanja uzorka 3 pri temperaturi od 50 °C

Slika 31. Krivulja ohlađivanja uzorka 3 pri temperaturi od 80 °C

Slika 32. Krivulje ohlađivanja uzorka 3 pri temperaturama od 22 °C, 50 °C, 80 °C

Slika 33. Krivulja ohlađivanja uzorka 4 pri temperaturama od 24 °C

Slika 34. Krivulja ohlađivanja uzorka 4 pri temperaturama od 50 °C

Slika 35. Krivulja ohlađivanja uzorka 4 pri temperaturama od 80 °C

Slika 36. Krivulje ohlađivanja uzorka 4 pri temperaturama od 24 °C, 50 °C i 80 °C

Slika 37. Krivulja ohlađivanja uzorka 5 pri temperaturi od 20 °C

Slika 38. Krivulja ohlađivanja uzorka 5 pri temperaturi od 80 °C

Slika 39. Krivulja ohlađivanja uzorka 6 pri temperaturi od 20 °C

Slika 40. Krivulja ohlađivanja uzorka 6 pri temperaturi od 80 °C



## **POPIS TABLICA**

Tablica 1. Specifikacija INA kalenol 32 ulja [13].

Tablica 2. Parametri postupka homogenizacije uzorka 3

Tablica 3. Parametri postupka homogenizacije uzorka 4

Tablica 4. Prikaz ispitivanja krivulja ohlađivanja na pripremljenim uzorcima

Tablica 5. Karakteristike metode i uređaja korištenog za ispitivanje [18]

Tablica 6. Karakteristične veličine ohlađivanja [18]

Tablica 7. Kinematička viskoznost ulja

Tablica 8. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 1

Tablica 9. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 1

Tablica 10. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 3

Tablica 11. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 4

Tablica 12. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 5

Tablica 13. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 6

Tablica 14. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanih uzorka 1, 2, 3, 5 i 6

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
T	K/°C	Temperatura
T	s/min/h	Vrijeme
$\vartheta_{T.0}$	°C	Temperatura toplinske obrade
$\vartheta_a$	°C	Temperatura austenitizacije
$\gamma$ -Fe	-	Gama željezo
A + K“	-	Stanje sekundarnog karbida i austenita
$A_p \rightarrow M$	-	Pretvorba austenita u martenzit
TTT	-	Temperature – Time – Transformation (Temperatura-Vrijeme-Transformacija)
$t_{ohl}$	°C	Temperatura ohlađivanja
$v_{ohl}$	K/s, °C/s	Brzina ohlađivanja
COC	°C	Plamište
N	mm <sup>2</sup> /s	Kinematička viskoznost
Tf	°C	Tecište
P	g/cm <sup>3</sup>	Gustoća
CR300	°C/s	Brzina ohlađivanja pri 300°C
CR550	°C/s	Brzina ohlađivanja pri 550°C
CRMax	°C/s	Maksimalna brzina ohlađivanja
T(CRMax)	°C	Temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja
t(CRMax)	s	Vrijeme nakon kojeg se postigne maksimalna brzina ohlađivanja
Time to 200 °C	s	Vrijeme ohlađivanja do 200°C
Time to 400 °C	s	Vrijeme ohlađivanja do 400°C
Time to 600 °C [s]	°C	Vrijeme ohlađivanja do 600°C

$T_{cp}$	°C	Temperatura prijelaza iz faze mjehurićastog vrenja u konvekcijski prijelaz topline
$T_{vp}$	°C	Temperatura prijelaza iz faze parnog omotača u fazu mjehurićastog vrenja

## SAŽETAK

Autor: Alan Milonja

Naslov rada: Utjecaj aditiva i ugljikovih nanocijevi na sposobnost ohlađivanja u sredstvu za gašenje

Postupak toplinske obrade obuhvaća niz postupaka zagrijavanja i hlađenja u svrhu izrađivanja različitih materijala sa ciljem dobivanja određenih mehaničkih svojstava. Kaljenje kao najrašireniji postupak toplinske obrade sastoji se od zagrijavanja obratka do temperature austenitizacije te odgovarajućeg gašenja pri čemu se postiže martenzitna struktura. U postupku gašenja koriste se sredstva za gašenje čiji odabir uglavnom ovisi o toplinskim svojstvima i debljini obratka te o svojstvima odvođenja topline sredstava za gašenje. U ovom istraživanju analizirana je brzina ohlađivanja mjerne probe u šest različitih sredstava za gašenje na tri različite temperature ( $23\pm 1$  °C, 50 °C, 80 °C). Kao prvo sredstvo za gašenje korišteno je INA kalenol 32 bazno ulje, drugo sredstvo za gašenje bilo je INA kalenol 32 ekstra ulje, sa dodatkom aditiva, treće i četvrto sredstvo dobiveno je homogenizacijom INA kalenol 32 baznog ulja i ugljikovih nanocijevi dok su uzorci pet i šest bili INA kalenol 32 ekstra ulje sa dodatkom ugljikovih nanocijevi. Homogenizacijom 0,1 % ugljikovih nanocijevi u INA kalenol baznom ulju pripremljen je treći uzorak sredstva za gašenje, dok je za pripremljanje četvrtog korišten udio od 1 % ugljikovih nanocijevi. Uzorak pet dobiven je homogenizacijom INA kalenol 32 ekstra ulja sa dodatkom 0,05 % ugljikovih nanocijevi te uzorak šest sa 0,2 % ugljikovih nanocijevi. Za analiziranje i određivanje krivulja brzine ohlađivanja korišten je mjerno – analitički IVF Smart Quench sustav prema normi ISO 9950.

Različite vrste sredstva za gašenje imaju drugačija svojstva te utjecaj na proces gašenja. Dodavanjem aditiva i ugljikovih nanocijevi u bazno ulje željele su se utvrditi promjene karakterističnih veličina, sa fokusom na maksimalnoj brzini ohlađivanja. Najveće maksimalne brzine ohlađivanja postignute su ohlađivanjem u INA kalenol 32 ekstra ulju sa 0,2 % ugljikovih nanocijevi (uzorak 6), dok su najniže postignute ohlađivanjem u baznom ulju sa 0,1 % ugljikovih nanocijevi (uzorak 3).

Ključne riječi: *toplinska obrada, sredstva za gašenje, ugljikove nanocijevi, ISO 9950*

## SUMMARY

Autor: Alan Milonja

Title: The influence of additives and carbon nanotubes on the cooling ability in the quenchants

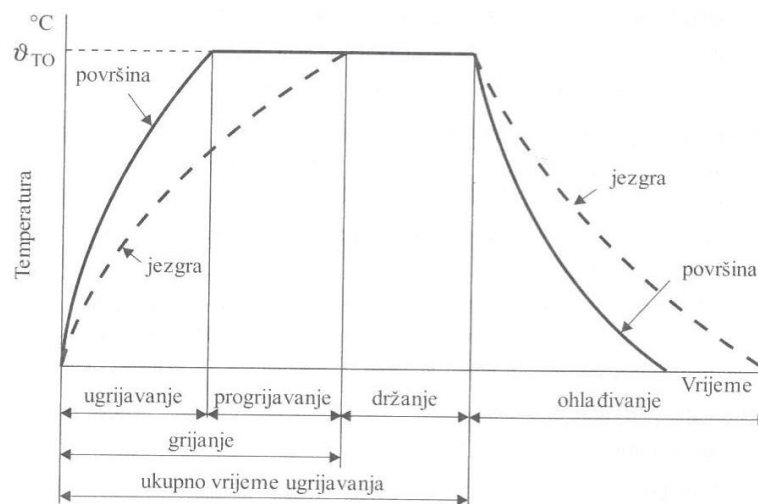
A heat treatment process includes a series of heating and cooling processes in order to make different materials for the purpose of obtaining specific mechanical properties. Hardening, as the most common heat treatment process consists of heating the workpiece to the austenitization temperature and appropriate quenching process, whereby the martensite structure is achieved. In quenching process different quenchants are used, largely depending on the thermal properties and thickness of the workpiece and on the heat transfer properties of the quenchants. In this study, the rate of cooling of the metal probe in six different quenchants at three different temperatures ( $23 \pm 1$  ° C, 50 ° C, 80 ° C) was analyzed. The first used quenchant was INA kalenol 32 base oil, the second INA kalenol 32 extra oil, with additive, and the third and fourth quenchant was obtained by homogenizing the INA kalenol 32 base oil with carbon nanotubes. Third sample of quenchant was prepared by the homogenization of 0.1 % carbon nanotubes in the INA kalenol base oil, while for the preparation of the fourth sample 1 % of carbon nanotube was used. Sample five was prepared by homogenization of 0,05 % carbon nanotubes in INA kalenol 32 ekstra oil while for the preparation of the sixth sample 0,2 % of carbon nanotubes was used in the same oil. The IVF Smart Quench system was used to evaluate and determine the cooling curves according to ISO 9950 standard. Different types of quenchants have different properties and influence on the quenching process. The purpose of adding additives and carbon nanotubes to the base oil was to determine the changes in characteristic parameters focusing on the maximum cooling speed. The highest maximum cooling rates were achieved in the INA kalenol 32 extra oil with 0,2 % carbon naotubes (sample 6), while the lowest were recorded in base oil with 0.1 % carbon nanotubes (sample 3).

Key words: *heat treatment process, quenchants, carbon nanotubes, ISO 9950*

## 1. UVOD

### 1.1. Toplinska obrada

Toplinska obrada je postupak u kojem se materijal podvrgava zagrijavanju do određene temperature u određenom vremenskom intervalu i postupku ohlađivanja kako bi se postigla željena mikrostruktura te samim time i željena svojstva materijala. Osnovni parametri postupka toplinske obrade su temperatura ( $T$ ) (izražena u K ili  $^{\circ}\text{C}$ ) te vrijeme ( $t$ ) (izraženo u sekundi (s), minuti (min), satu (h)). Na osnovu navedenih parametara opisuje se postupak toplinske obrade pomoću dijagrama  $T - t$  (temperatura – vrijeme) (Slika 1).



Slika 1. Postupak toplinske obrade (temperatura – vrijeme) [1]

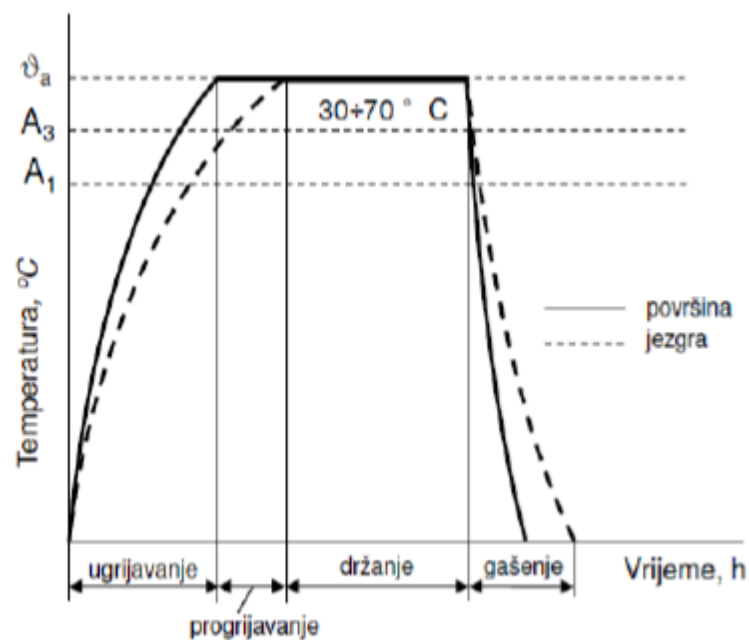
Navedene oznake na slici 1. označavaju :

- $\vartheta_{T,0}$  – temperatura toplinske obrade
- Ugrijavanje - vrijeme trajanja kada površinski slojevi postignu  $\vartheta_{T,0}$
- Progrijavanje – vrijeme od postizanja temperature  $\vartheta_{T,0}$  površinskih slojeva do trenutka postizanja temperature  $\vartheta_{T,0}$  jezgre obratka
- Grijanje – ukupno vrijeme postizanja ugrijavanja i progrijavanja
- Držanje - vrijeme držanja obratka od trenutka kada je progrijan do početka ohlađivanja
- Ohlađivanje – vrijeme kada slojevi jezgre obratka izjednače temperaturu s površinskim slojevima, ujedno temperaturom okoliša

Vrste toplinske obrade dijele se u dvije osnovne skupine: termička toplinska obrada u kojoj se obradak podvrgava određenoj temperaturi zagrijavanja te hlađenja (žarenje, kaljenje, popuštanje, poboljšanje, normalizacija) te termokemijska toplinska obrada, gdje se kombinira sa kemijskom obradom, osim strukture materijala mijenja kemijski sastav površine ili cijelog obratka (cementiranje, nitriranje, boriranje, karbonitriranje) [1].

### 1.1.1. Kaljenje

Toplinskom obradom kaljenja postiže se zagrijavanje čelika na temperaturu austenitizacije ( $\vartheta_a$ ) i progrijavanja, te se temperatura austenitizacije ( $\vartheta_a$ ) održava kako bi se postiglo otapanje ugljika i legirajućih elemenata u austenitu, nakon čega slijedi gašenje radi postizanja martenzitne mikrostrukture. Kaljenjem čelika omogućava se postizanje maksimalne tvrdoće s obzirom na udio ugljika (C) u čeliku te jednaka tvrdoća po poprečnom presjeku [1].



Slika 2. Dijagram postupka kaljenja nekog podeutektoidnog čelika [1]

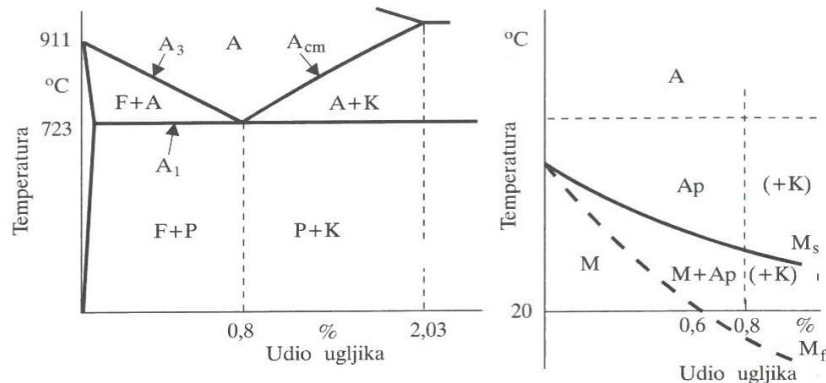
Kaljenje čelika temelji se na dva bitna parametra: mogućnost da gama željezo ( $\gamma - Fe$ ) rastvori veće udjele ugljika te sposobnost da se austenit pothladi.

Postupak kaljenje čelika određen je sa četiri osnovna uvjeta:

- Pretvorba ferita (F) u austenit (A)
- Udio ugljika u čeliku mora biti  $\geq 0.35\% C$  da bi čelik bio zakaljiv
- Čelik treba ugrijati na temperaturu austenitizacije kako bi martenzit nastao iz austenita

- Čelik pri temperaturi austenitizacije treba dovoljno brzo hladiti kako bi se postigao potpuni izostanak difuzije atoma ugljika i nastao strukturni oblik preklopnim mehanizmom

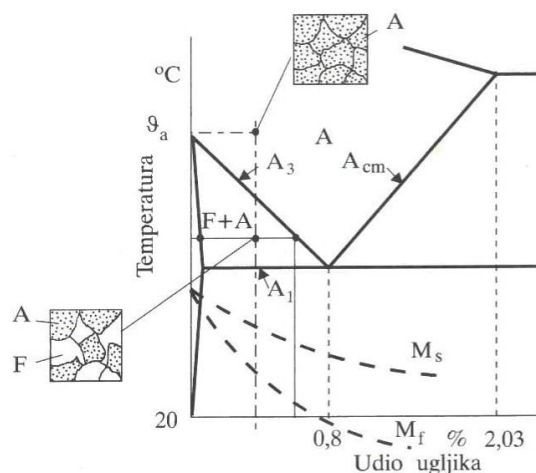
Za toplinsku obradu kaljenja ugljičnih čelika primjenjuju se podaci iz Fe - Fe<sub>3</sub>C dijagrama (Slika 3), a dijele se na određivanje temperature austenitizacije podeutektoidnih i nadeutektoidnih čelika.



Slika 3. Korištenje Fe – Fe<sub>3</sub>C dijagrama kod postupka kaljenja čelika [1]

Podeutektoidni čelici trebaju se austenitizirati iznad temperature A<sub>3</sub> kako bi se dobila 100 % mikrostruktura martenzita (Slika 4). Temperatura austenitizacije treba biti viša od temperature A<sub>3</sub> kako bi se izbjeglo povećanje austenitnog zrna opisano izrazom (1)

$$\vartheta_a = A_3 + (30 \text{ } 70) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1).$$



Slika 4. Određivanje temperature austenitizacije podeutektoidnih čelika [1]

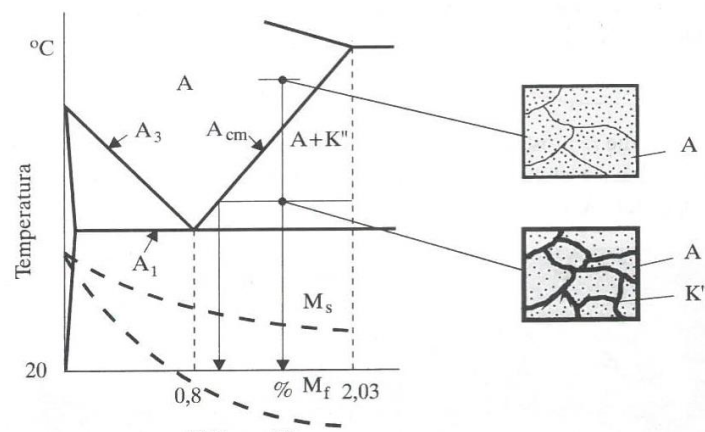


Nadeutektoidni čelici ugrijavaju se na temperaturu između  $A_1$  i  $A_{cm}$  te se dovodi u strukturno stanje sekundarnog karbida i austenita  $A + K''$  (Slika 5). Gašenjem se postiže pretvorba austenita u martenzit ( $A_p \rightarrow M$ ), dok je jedan dio austenita zaostao i netransformiran stoga što temperatura završetka pretvorbe austenita u martenzit nije postignuta. Čelik dobiva strukturu martenzita, zaostalog austenita i sekundarnog karbida kako je opisano izrazom (2)



Stoga, pravilo austenitizacije nadeutektoidnih čelika postiže se ugrijavanjem u dvofazno područje između  $A_1$  i  $A_{cm}$  kako slijedi (3)

$$\vartheta_a = A_1 + (50 \text{ -- } 70) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3) [1].$$



Slika 5. Određivanje temperature austenitizacije nadeutektoidnih čelika [1]

#### 1.1.1.1. TTT dijagrami

Metastabilne faze (ferit, lamelarni perlit i sekundarni cementit) nastaju pri jako malim brzinama hlađenja dok martenzit uz nešto zaostalog austenita nastaje pri velikim brzinama hlađenja. Metastabilni Fe – C dijagram ne omogućuje uvid u faze i količine faza koje nastaju pri većim brzinama hlađenja. Što je brzina hlađenja veća nastaju finije strukturne smjese cementita i ferita. TTT dijagrami (Temperature – Time – Transformation) koriste se za praćenje pojava kod ubrzanog hlađenja koje se za svaki čelik razlikuju.

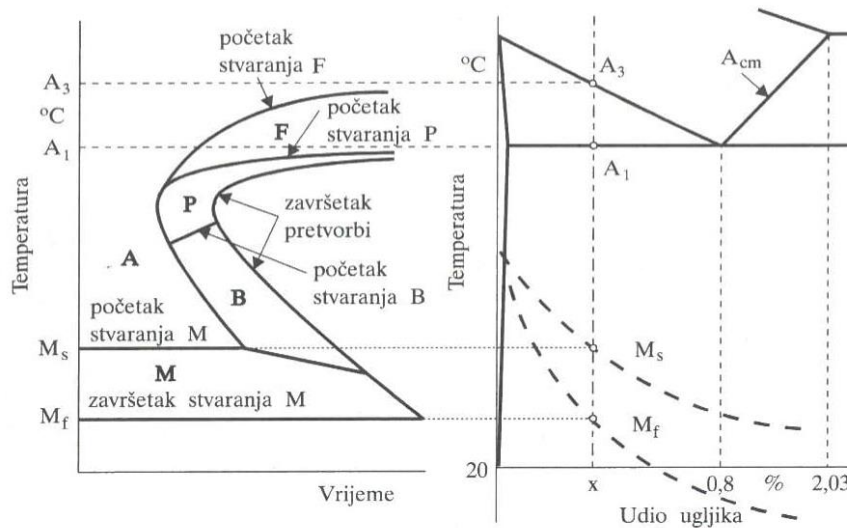
Metastabilni Fe –  $Fe_3C$  dijagram (Slika 3) koristi se za dugo trajanje ohlađivanja dato izrazom (4):

$$t_{ohl} \approx \infty \text{ (tj. } v_{ohl} \approx \emptyset) \quad (4),$$

dok Uptonov dijagram za velike brzine ohlađivanja prikazano izrazom (5):

$$t_{ohl} \approx \emptyset \text{ (tj. } v_{ohl} \approx \infty) \quad (5).$$

Zajedno nacrtani, dijagrami prikazuju transformacijska zbivanja u određenom čeliku koji se različitim brzinama ohlađuje iz područja austenita [1].



Slika 6. TTT – dijagram (Time Temperature Transformation) [1]

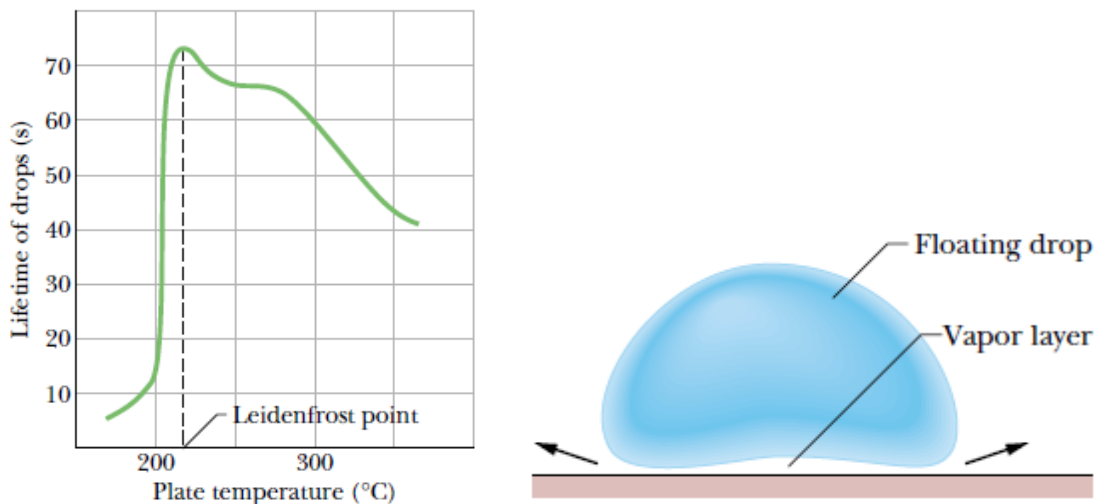
### 1.1.2. Gašenje

Gašenje je proces hlađenja zagrijanog čeličnog obratka sa temperature austenitizacije, u svrhu postizanja određenih svojstva materijala. Provođi se zagrijavanjem čelika na temperaturu austenitizacije uslijed koje dolazi do raznih termokemijskih promjena, nakon čega slijedi gašenje u prikladnom sredstvu za gašenje. Tijek hlađenja uvelike utječe na svojstva materijala kao što su mikrostruktura, jednolika tvrdoća po poprečnom presjeku, zaostala naprezanja, čvrstoća, deformabilnost. Različita sredstva za gašenja imaju različite karakteristike ponašanja koje se mijenjaju kroz vrijeme, stoga je bitno kontrolirati proces hlađenja koliko je to moguće [2].

### 1.1.2.1. Postupak gašenja

Kod uranjanja vrućeg obratka u sredstvo za gašenje dolazi do nastanka triju faza tijekom ohlađivanja: faza parnog omotača, faza vrenja i faza konvekcije. Faza parnog omotača formira se oko obratka u trenutku njegovog uranjanja u sredstvo ako je temperatura dovoljno visoka. Parni omotač se ponaša kao izolator, znan kao Leidenfrostov fenomen [3].

Jearl Walker u svom eksperimentu koristeći tanjur i vodu opisuje Leidenfrostov fenomen. Kada je temperatura tanjura bila ispod Leidenfrostove točke, prolivena voda se raširila po cijelom tanjuru i trenutno preuzela toplinu i isparila. U trenutku kada je temperatura tanjura bila jednaka ili viša od Leidenfrostove točke, donji dio površine kapljice koja se nalazila na tanjuru je ispario. Tlak plina pare tvori sloj koji sprječava kontakt preostalog dijela kapljice sa površinom tanjura. Stvoreni sloj se konstantno nadopunjuje i podupire kapljicu te tako usporava samo isparavanje [4].



Slika 7. Leidenfrostov fenomen [4].

Parni omotač ima slabu toplinsku vodljivost te je i samo hlađenje tada veoma sporo. Vrijeme trajanja faze parnog omotača najviše ovisi o karakteristikama sredstva za gašenje. Trenutak vrenja se razvija sa smanjenjem temperature. Parni omotač postaje nestabilan i nestaje te omogućava kontakt sredstva i obratka. Nestanak parnog omotača ovisi o sredstvu za hlađenje i samoj geometriji obratka. Ovisno na koji način je omogućen kontakt obratka i sredstva za hlađenja toplina se sve brže odvodi sa površine i u tom trenutku brzina hlađenja je najveća. U posljednjoj fazi temperatura obratka pada ispod temperature vrelišta sredstva za gašenje te se toplina dalje odvoditi isključivo konvekcijom gdje se prijenos topline odvija polako [3].

### 1.1.2.2. Sredstva za gašenje

Primarna svrha sredstva za gašenje je izvlačenje topline barem iz površinskog sloja, znatnog dijela ili cijelog presjeka gašenog obratka brzinom koja nije manja od kritične brzine hlađenja. U slučaju da je navedeni zahtjev ispunjen, pothlađeni austenit neće prolaziti kroz perlitnu transformaciju, stoga će struktura gašenog obratka najviše biti martenzitna ili bainitna.

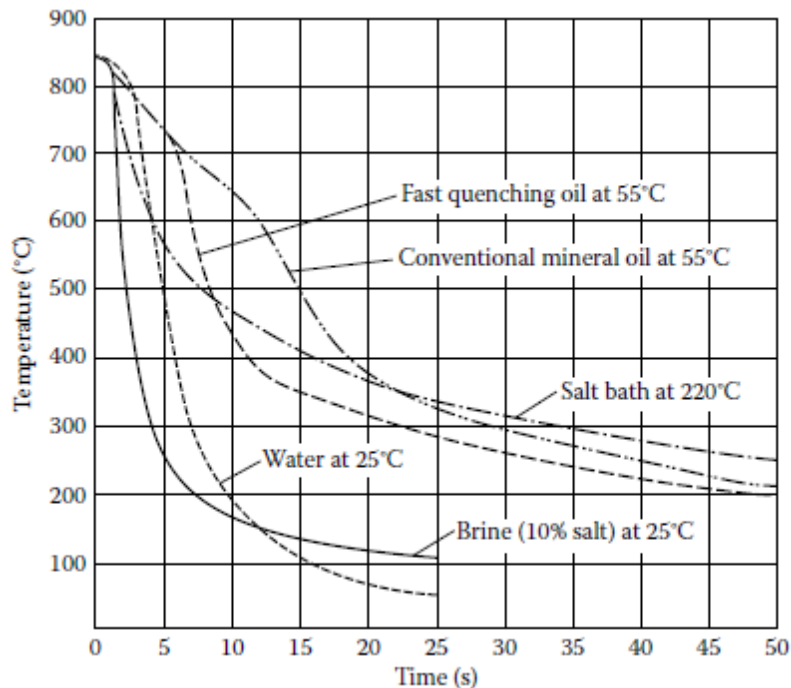
Sredstva za gašenje trebaju ispunjavati nekoliko određenih uvjeta kao što su odgovarajuća kinetika hlađenja u cijelom rasponu temperatura te brzina hlađenja ispod temperature početka stvaranja martenzita ( $M_s$ ) treba biti dovoljno mala kako bi se izbjegle potencijalne deformacije. Sredstva trebaju biti stabilna tijekom svog radnog vijeka te osobito otporna na oksidaciju i toplinsku razgradnju. Također ne smiju reagirati sa površinom obratka ili stjenkom spremnika za gašenje. Vežano za sigurnost, trebaju biti u skladu sa standardima toksičnosti i zapaljivosti, zaštite radne okoline i okoliša. Nakon gašenja površina obratka se treba moći očistiti i oprati te sama cijena sredstava treba biti niska odnosno prihvatljiva [5].

Postoje različite tehnike gašenja: gašenje direktnim uranjanjem, intenzivno gašenje, isprekidano gašenje, odgođeno gašenje, austempering (brzo hlađenje čelika sa temperature austenitizacije dok se pretvorba ne završi), martempering (kontinuirano gašenje u toploj kupci) i gašenje raspršivanjem [3].

### 1.1.2.3. Usporedba ulja sa drugim sredstvima za gašenje

Klasifikacija sredstava za gašenje može se bazirati na njihovom agregatnom stanju. Najveći udio imaju sredstva s tekućim agregatnim stanjem, dok se u plinovitom stanju koriste manje količine. Fluidizirane kupke, sastavljene od praškastih krutih čestica raspršene strujom plinova i kombinacijom vode i zraka te vodene maglice klasificiraju se kao kombinirane smjese.

Grupa tekućih sredstava za gašenje podijeljene su u tri podgrupe: vodena, uljna te sredstva koja sadrže rastaljene soli i metale. Grafički su prikazane krivulje hlađenja za različita sredstva za gašenje koje daju informacije predviđanja izvedbe gašenja (Slika 8). Omogućuju procjenu brzine gašenja površine unutar cijelog raspona temperatura [5].



Slika 8. Krivulje hlađenja za različita sredstva za gašenje [5]

#### 1.1.2.4. Gašenje u ulju

Ulje kao sredstvo za gašenje ima stabilnost u širokom rasponu radnih uvjeta. Ulja se koriste kako bi se postigla dosljedna i ponovljiva mehanička i metalurška svojstva te predvidivi proces prijenosa topline. Kod izbora ulja za gašenje bitni su određeni faktori poput ekonomičnosti (ulaganje, održavanje), izvedbe (brzina hlađenja), minimizacije deformacija (sustav za gašenje), varijabilnosti (kontrola brzine hlađenja), utjecaja na okoliš (recikličnost) [6].

Mineralna ulja su mješavine mnogih organskih spojeva te iz tog razloga njihova temperatura vrenja nije konstantna kao što je kod jednokomponentnih fluida, već se mijenja ovisno o raznim čimbenicima. Svojstva ovise o podrijetlu i načinu prerade nafte iz koje je ulje proizvedeno. Međutim glavni čimbenici za određivanje snage gašenja su omjer frakcija osnovnog ulja i različite dodane tvari za poboljšanje radnih svojstava ulja. Utjecaj tih čimbenika treba uvijek uzeti u obzir pri dizajniranju određenog ulja za gašenje koje odgovara njegovim karakteristikama s obzirom na odabrani proces očvršćivanja. Što se tiče radne temperature ulja se dijele na dvije skupine: niskotemperaturna (hladna) i visokotemperaturna (vruća) ulja. Klasifikacija snage gašenja se dijeli u tri skupine: spora i brza niskotemperaturna ulja i visokotemperaturna ulja. Kriterij podjele ulja je na osnovi kemijskog sastava, ovisno o baznom ulju, broju i vrsti dodanih aditiva ulja mogu biti svrstana u istim grupama ali drugačijih fizičkih, kemijskih i tehnoloških svojstava [5].

## 1.2. Nanomaterijali

Svrha nanotehnologije ili „tehnologija na nanoskali“ je sposobnost rada na molekularnoj razini, stvaranja strukture s fundamentalno novom molekularnom organizacijom. Nanotehnologija materijala i sustava pokazuje značajno poboljšana fizikalna, kemijska i biološka svojstva te ponašanje na nanoskali njihovih struktura i komponenti [7]. Nanoskala podrazumijeva duljinu od atomske razine (oko 0.1 nm) do 100 nm.

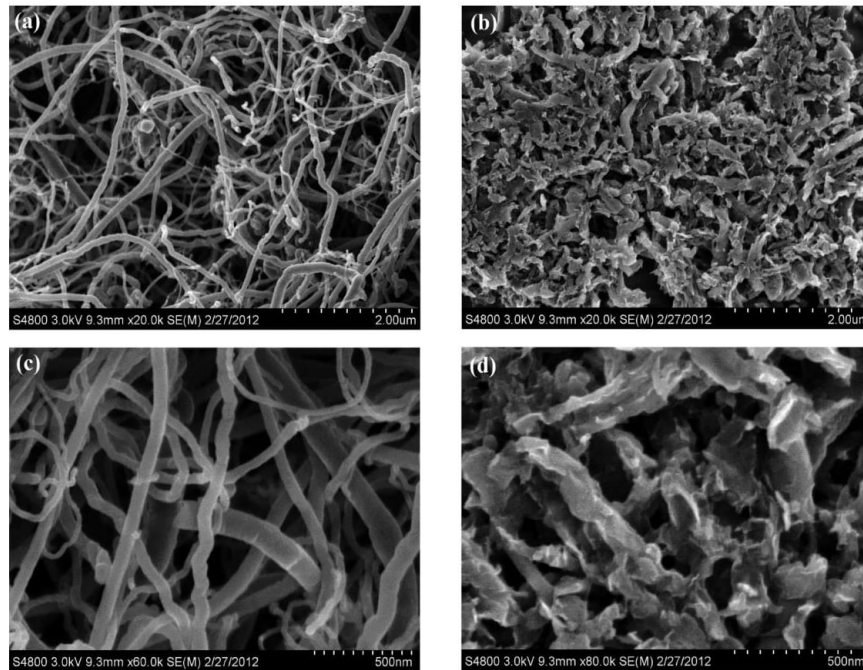
Podjela nanomaterijala na osnovu veličine i morfologije podrazumijeva četiri osnovne grupe: nuldimenzijske (0D), jednodimenzijske (1D), dvodimenzijske (2D), trodimenzijske (3D). Nuldimenzijski nanomaterijali sastoje se od nanočestica, nakupina nanočestica, nanokristala i kvatnih točaka. Jednodimenzijski nanomaterijali sastoje se od nanocijevi, nanovlakna, nanožice, nanotrake, nanošipke itd. Dvodimenzijski nanomaterijali karakteriziraju dvije dimenzije koje ne pripadaju nanoskali te obuhvaćaju nanofilmove, nanoslojeve i nanoprevlake. Trodimenzionalni nanomaterijali mogu sadržavati mnogo nanokristalnih grupacija kao nanočestice, nanožice, nanocijevi i nanoslojeve [8].

Nanomaterijali se primjenjuju i koriste u skladištenju vodika, katalizi, medicinskom snimanju, fotonaponskim sustavima, u terapijske svrhe, u ojačavanju kompozita, elektronic i elektroničkim uređajima, optičkim uređajima, nanoprevlakama i nanoslojevima, keramici, kao katalizatori, upijajuća sredstva i drugo [9].

### 1.2.1. Ugljikove nanocijevi

S pogleda kemijskog sastava, ugljikove nanocijevi su jednostavni materijali koji se sastoje od čistog ugljika konfiguracije cilindričnog oblika [10]. Na slici 9 prikazane su višeslojne ugljikove nanocijevi uvećane pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa sa emisijom polja elektrona (FE SEM), gdje je (a) uvećana slika na 2  $\mu\text{m}$  te (c) na 500 nm. Oznaka (b) prikazuje ugljikove nanocijevi odrezane u poprečnom presjeku na 2  $\mu\text{m}$ , dok oznaka (d) prikazuje ugljikove nanocijevi raspakirane uzduž osi gdje su vidljivi listići grafena na 500 nm [11]. Ugljikove nanocijevi građene su od „listića“ grafena (šesterokutna rešetka ugljikovih atoma) savijenih u valjkastu formu [12]. Jednostruke ugljikove kovalentne veze čine posebne nanostrukture što ugljikove nanocijevi čine najraznovrsnijim i najbogatijim nanomaterijalima u pogledu strukture i svojstava [10].

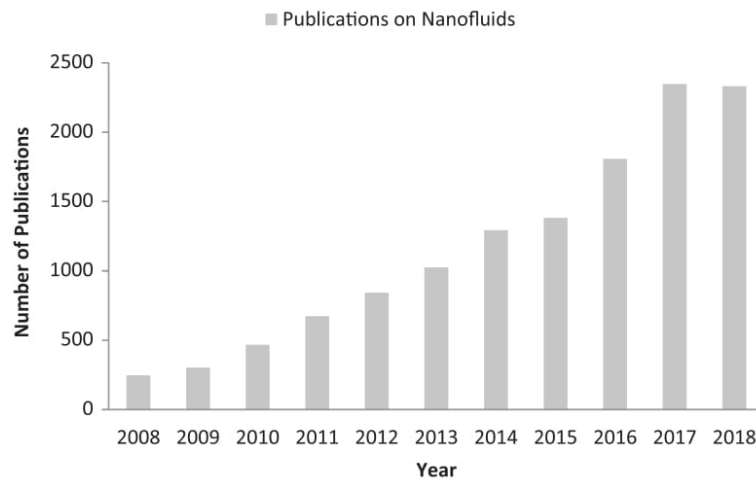
Prednosti nanočestica grafena s obzirom na ostale nanočestice odlikuju se u visokoj stabilnosti, visokoj toplinskoj vodljivost, velikoj otpornosti na eroziju i koroziju te imaju svojstvo nosača. Nanofluidi grafena koriste se svrhu prijenosa topline, proizvodnji senzora, terapijskom liječenju, biomedicini i kozmetici. S napretkom tehnologije potrebna su učinkovitija sredstva za hlađenje kako bi se osigurala pouzdanost i efikasnost inženjerskih sustava i uređaja [13].



Slika 9. Višeslojne ugljikove nanocijevi prikazane pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa sa emisijom polja elektrona (FE SEM) [11]

### 1.3. Pregled dosadašnjih istraživanja

Nanofluidi su devedesetih godina prošlog stoljeća postali najinteresantnija nadolazeća tehnologija u svrhe prijenosa topline i hlađenja elektronike što dokazuje i broj izdanih publikacija (Slika 10). Nanofluidi su privukli značajnu pozornost zbog njihove visoke izvedbe kao tekućine za prijenos topline u automobilskoj industriji i hlađenju elektronike. Kao napredne tekućine za prijenos topline nanofluidi su vrste koloidnih suspenzija uključujući visoko vodljive nanočestice (nanočestice metalnih oksida i ugljikovih nanocijevi). Nanofluidi iz navedenih razloga pokazuju visoku toplinsku vodljivost i izvrsne sposobnosti hlađenja te su i iz tog razloga do sada u tolikom broju istraživani i proučavani.



Slika 10. Porast broja publikacija o nanofluidima u zadnjih 10 godina [14]

U jednom od dosadašnjih istraživanja, Chen S. i sur. proučavali su efekt koncentracije ugljikovih nanocijevi u ulju te hlađenje tijekom gašenja uranjanjem. Koristili su ugljikove nanocijevi promjera 10 – 50 nm i dužine 1 – 10  $\mu\text{m}$ , čistoće > 90 % koje su se umiješale u strojno ulje SEA 30<sup>#</sup> bez dodanih aditiva. Ispitivanje su proveli na četiri uzorka različite koncentracije ugljikovih nanocijevi, 0.75 %, 1.25 %, 1.50 % i 1.75 %. Koristili su sondu za gašenje koja se zagrijala na 850 °C te se vertikalno brzo uroni u metalnu posudu ispunjenu sa 2 litre ispitivanog ulja pri temperaturi od 40 °C. Ispitivanja se izvode uzastopno četiri puta za svaki uzorak. Nakon provedenih ispitivanja i obrade dobivenih podataka zaključili su da upotrebnom nanofluida, s određenim udjelom ugljikovih nanocijevi može značajno poboljšati hlađenje u usporedbi sa osnovnim uljem (30<sup>#</sup>). Vrhunac hlađenja nanofluida sa ugljikovim nanocijevima veće je od osnovnog ulja kada je udio ugljikovih nanocijevima veći od 0.75 % [15].

Nadalje, Ismail Adillah I. i sur., objedinili su velik broj dosadašnjih istraživačkih radova u području primjene i svojstva nanofluida te donjeli opći zaključak djelovanja i primjene istih. Svojstva kao što su stabilnost, hidrofilitnost, električni otpor mogu se poboljšati uz pravilnu primjenu nanofluida. Nanofluidi omogućuju poboljšanje svih karakteristika, dok nanočestice grafena ima izvrsno svojstvo prijenosa topline kao pojedinačni nanofluid [16].



## **2. HIPOTEZA I OPĆI CILJEVI RADA**

Opći cilj ovog rada je utvrđivanje promjena svojstva sredstava za gašenje dodavanjem aditiva i ugljikovih nanocijevi u bazno ulje. Na temelju četiri različita uzorka, odnosno sredstava za gašenje uspoređivale su se krivulje hlađenja. Različita sredstva za gašenje imaju različita svojstva i utjecaj na proces gašenja, stoga su se dodavanjem aditiva i ugljikovih nanocijevi u bazno ulje željele utvrditi promjene karakterističnih veličina, sa fokusom na maksimalnoj brzini ohlađivanja. Korištenje određenog sredstva za gašenje ovisi o svojstvima i zahtjevima tražene kakvoće obratka.

Hipoteze rada:

- 1: Dodavanjem aditiva u bazno ulje promijenit će se njegova svojstva, a time i karakteristične veličine krivulje ohlađivanja i
- 2: Umješavanjem ugljikovih nanocijevi u bazno ulje promijenit će se njegova svojstva, a time i karakteristične veličine krivulje ohlađivanja.
- 3: Umješavanjem ugljikovih nanocijevi u bazno ulje s aditivima promijenit će se njegova svojstva, a time i karakteristične veličine krivulje ohlađivanja.

### 3. METODOLOGIJA RADA

#### 3.1. Priprema uzoraka

U provedenom istraživanju koristila su se šest različita tipa sredstva za gašenje. INA kalenol 32, bazno je ulje u svih šest uzorka. U prvom ispitivanju koristio se uzorak INA kalenol 32 bazno ulje. U tablici 1 navedena su svojstva korištenog INA kalenol 32 baznog ulja. Sastav baznog ulja prilagođen je specifičnim uvjetima termičke obrade metala te je oplemenjeno raznim dodacima u svrhu sprječavanja oksidacije i starenja kod visokih radnih temperatura. Također ne sadrži barij kako bi bilo prihvatljivo za okoliš. INA kalenol 32 bazno ulje ima široko područje primjene, kao što su kaljenje alata i konstrukcijskih dijelova iz nelegiranih i niskolegiranih čelika te kaljenje poslije postupka cementacije [17].

Tablica 1. Specifikacija INA kalenol 32 ulja [17].

Svojstva	INA Kalenol	Metoda
ISO VG	32	
Izgled i boja	Bistro, žuto ulje	Vizualno
Gustoća pri 15°C, g/cm <sup>3</sup>	0,874	ASTM D 4052
Kinematička viskoznost, mm <sup>2</sup> /s	32	ISO 3104
-pri 40 °C	5,5	
-pri 100 °C		
Indeks viskoznosti	98	ISO 2909
Plamište (COC), °C	224	ISO 2592
Tecište °C	-9	ISO 3016
Korozivnost (Cu, 100°C, 3 h)	1 b	ISO 2160
Sadržaj vode i meh. nečistoća, vol %.	Ne sadrži	ISO 3734

Kao drugi uzorak korišteno je INA kalenol ekstra 32 ulje koje podrazumijeva kombinaciju baznog ulja korištenog u prvom uzorku uz dodatak aditiva. Različite vrste aditiva dodaju se baznim uljima ovisno o zahtjevima primjene. Pri odabiru aditiva velik utjecaj imaju ekološki i sigurnosni zahtjevi. Dodavanjem određenih aditiva u bazno ulje mijenjaju se karakteristike prijenosa topline [18].

Treći i četvrti uzorak u ovom istraživanju bilo je INA kalenol 32 bazno ulje sa ugljikovim nanocijevima. Korištene su ugljikove nanocijevi promjera > 50 nm, duljine 10 – 20 nm te čistoće > 95 %. U treći uzorak umiješane su ugljikove nanocijevi udjela 0,1 %, dok je u četvrti uzorak umiješan udio od 1 % čime su dobiveni nanofluidi. To su koloidne disperzije koje se sastoje od baznog fluida i nanočestica kojima je barem jedna dimenzija manja od 100 nm.

Peti i šesti uzorak u ovom istraživanju bilo je INA kalenol extra 32 sa ugljikovim nanocijevima. Korištene su ugljikove nanocijevi istih parametara kao u trećem i četvrtom uzorku, ali drugačijeg udjela. U peti uzorak umiješan je udio od 0,05 % ugljikovih nanocijevi, dok je u šesti uzorak umiješan udio od 0,2 %.

Uobičajeni fluidi nosioci mogu biti voda, organske tekućine (ulje, biološke tekućine, etilen – glikol i drugi) i polimeri. Najčešće korištene nanočestice u nanofluidima su metali, metalni oksidi ili ugljikove nanocijevi [13]. Priprema nanofluida ključni je korak kod korištenja nanočestica za poboljšanje toplinske vodljivosti fluida. Metoda u dva koraka najraširenija je metoda za pripremu nanofluida te je korištena i u ovom istraživanju. Nanočestice, nanovlakna, nanožice, nanocijevi i ostali nanomaterijali korišteni ovom metodom prvobitno su dobiveni kao suhi prah kemijskim i fizikalnim metodama. Nakon toga u drugom dijelu procesa, nanočestice su dispergirane u fluid pomoću jake magnetske sile miješanja, ultrazvučnog miješanja, visoko smično miješanja, homogeniziranja itd. Dobivanje nanofluida ovom metodom je najekonomičniji postupak pri čemu je omogućeno dobivanje stabilnih nanofluida u svrhu istraživanja i prijenosa topline [16].

### 3.1.1. Homogenizacija uzorka 3, uzorka 4, uzorka 5 i uzorka 6

Postupak homogenizacije provodio se na uređaju „Sonopuls HD 3400“, koji radi na frekvenciji od 20 kHz, u rasponu snage od 60 do 300 W te temperaturama do 120 °C te je predviđen za volumene od 100 ml do 2500 ml (Slika 11). Uzorci 3 i 4 dobiveni su homogenizacijom pri snazi od 200 W i frekvenciji od 20 kHz pritom pazeći da se preda jednaka količina energije svakom uzorku nanofluida. Za postizanje homogenosti nanofluida, čestice su raspršene ultrazvučnom sondom pri čemu se pratila energija predana sustavu te porast temperature.



Slika 11. Prikaz aparature za ultrazvučnu homogenizaciju - Sonopuls HD 3400“

Kod uzorka 3 izvršena je homogenizacija baznog ulja i 0,1 % dodanih ugljikovih nanocijevi (Slika 12).



Slika 12. Lijevo prikazan uzorak 3 prije postupka homogenizacije i desno nakon postupka homogenizacije

Kod uzorka 4 je izvršena homogenizacija baznog ulja i 1 % dodanih ugljikovih nanocijevi (Slika 13).



*Slika 13. Lijevo prikazan uzorak 4 prije postupka homogenizacije i desno nakon postupka homogenizacije*

Tablicama 2 i 3 opisani su parametri postupka homogenizacije uzorka 3 i 4, prikazani vremenom homogenizacije ( $t$ ) te sukladnom temperaturom ( $T$ ) i dodanom energijom ( $E$ ). Povećanjem vremena homogenizacije rasla je temperatura i dodana energije. Kako bi se omogućila usporedivost rezultata prilikom ultrazvučne homogenizacije nanofluida važno je da u sustav bude predana podjednaka količina energije ( $E$ ).

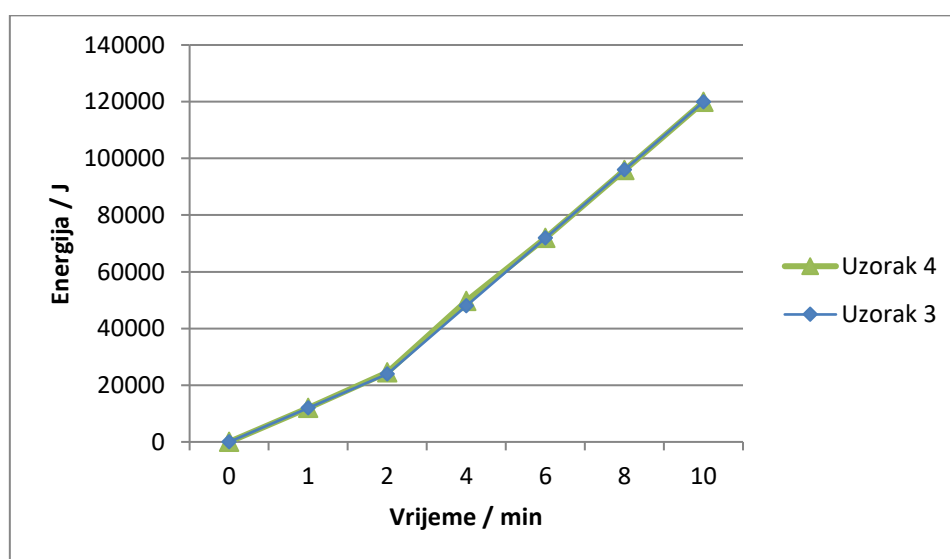
*Tablica 2. Parametri postupka homogenizacije uzorka 3*

<b>0,1 % ugljikovih nanocijevi</b>		
<b><math>t / \text{min}</math></b>	<b><math>T / ^\circ\text{C}</math></b>	<b><math>E / \text{J}</math></b>
0	32	0
1	38	11 945
2	46	23 940
4	60	47 930
6	72	71 936
8	83	95 936
10	92	119 938

Tablica 3. Parametri postupka homogenizacije uzorka 4

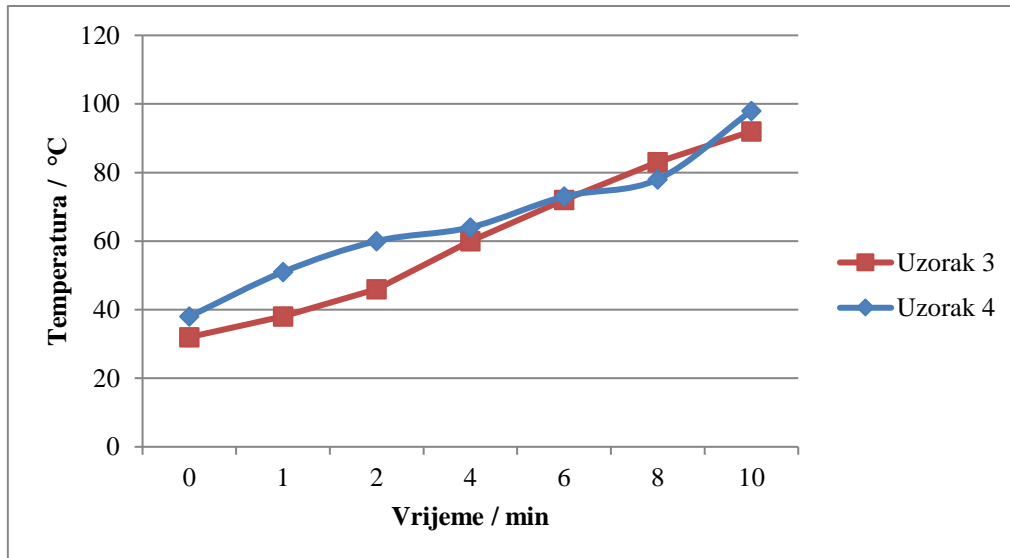
1% ugljikovih nanocijevi		
t / min	T / °C	E / J
0	38	0
1	51	11 925
2	60	24 543
4	64	49 638
6	73	71 907
8	78	95 902
10	98	119 890

Na slici 14 uspoređivani su parametri homogenizacije, predane energije (E) i vrijeme (min) za Uzorke 3 i 4. Graf prikazuje približno jednaku predanu količinu energije u istom vremenskom periodu oba uzorka nanofluida.



Slika 14. Usporedba predane energije Uzoraka 3 i 4

Na slici 15 uspoređivani su parametri homogenizacije, temperatura (°C) i vrijeme (min) za Uzorke 3 i 4. Graf prikazuje približno jednake temperature u istom vremenskom periodu kod oba uzorka nanofluida.



Slika 15. Usporedba temperatura Uzoraka 3 i 4

Kod uzorka 5 izvršena je homogenizacija INA kalenol extra 32 i 0,05 % ugljikovih nanocijevi, dok je u uzorak 6, INA kalenol extra 32 umiješan udio od 0,2 ugljikovih nanocijevi.

### 3.2. Metode ispitivanja

Provodila su se ispitivanja krivulja ohlađivanja na sva četiri pripremljena uzorka. Svaki uzorak bio je ispitivan na tri temperature ( $23 \pm 1$  °C, 50 °C, 80 °C), što znači da se sveukupno provelo 12 ispitivanja (Tablica 4). Snimanje krivulje ohlađivanja provodilo se prema normi ISO 9950 sa prikazom parametara ohlađivanja.

Tablica 4. Prikaz ispitivanja krivulja ohlađivanja na pripremljenim uzorcima [19]

Rb. / OZNAKA ISPITNOG UZORKA	KOLIČINA	OPIS ISPITIVANJA
1. LAB515-23 °C	1 l	Snimanje krivulje ohlađivanja prema normi ISO 9950 s prikazom parametara ohlađivanja
2. LAB515-50 °C	1 l	
3. LAB515-80 °C	1 l	
4. LAB516+AD-23 °C	1 l	
5. LAB516+AD-50 °C	1 l	
6. LAB516+AD-80 °C	1 l	
7. LAB515+0,1CN-22 °C	1 l	
8. LAB515+0,1CN-50 °C	1 l	
9. LAB515+0,1CN-80 °C	1 l	
10. LAB515+1,0CN-24 °C	1 l	
11. LAB515+1,0CN-50 °C	1 l	
12. LAB515+1,0CN-80 °C	1 l	
13. POS7-18+AD+0,05CN-20 °C	1 l	
14. POS7-18+AD+0,05CN-80 °C	1 l	
15. POS7-18+AD+0,2CN-20 °C	1 l	
16. POS7-18+AD+0,2CN-80 °C	1 l	



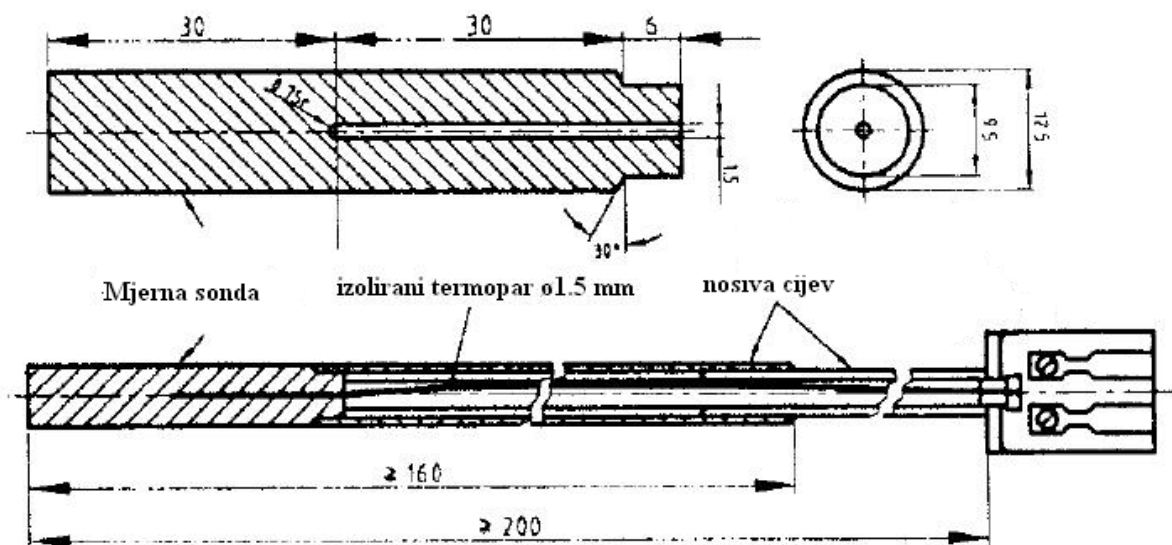
Svih 16 uzoraka ispitivano je pomoću mjerno-analitičkog sustava IVF Smart Quench System (Slika 16) prema normi ISO 9950:1995. Tablicom 5 opisane su karakteristike metode i uređaja korištenog za ispitivanje. Ispitivanje se provodilo u nekoliko faza. Prva faza podrazumijeva ugrijavanje mjerne probe u peći na temperaturu  $850 \pm 5^\circ\text{C}$ . U samom središtu mjerna proba sadrži izolirani termoelement tipa K promjera 1,5 mm (Slika 17) [19].

Tablica 5. Karakteristike metode i uređaja korištenog za ispitivanje [19]

R.b.	NAZIV ISPITIVANJA	METODA ISPITIVANJA / NORMA:	KARAKTERISTIKE METODE I UREĐAJA ZA ISPITIVANJE
1.	Ispitivanje krivulje ohlađivanja	<b>IVF Smart Quench System</b> / <b>ISO 9950:1995</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mjerni sustav IVF Smart Quench sastavljen od mjerne probe, peći, mjerne posude, elektroničkog sustava za prihvatanje podataka i računalnog programa IVF SQ Integra;</li> <li>- Temperaturna mjerna proba <math>\varnothing 12,5 \times 60</math> mm od legure Inconel 600 s izoliranim termoelementom tipa K (promjera 1,5 mm) ugrađenim u središtu probe te poliranom ili fino brušenom površinom probe</li> <li>- Električna peć IVF s automatskom regulacijom temperature na iznosu <math>850 \pm 5^\circ\text{C}</math></li> <li>- Točnost regulacije temperature u peći: <math>\pm 2,5^\circ\text{C} / 60</math> mm visine peći</li> <li>- Vrijeme ugrijavanja mjerne probe: 5 min</li> <li>- Temperatura mjerne probe na početku ohlađivanja: <math>855^\circ\text{C}</math></li> <li>- Vrijeme prikupljanja zapisa o ohlađivanju središta probe: 60 s</li> <li>- Frekvencija uzorkovanja: 100 zapisa/sek (100 Hz)</li> <li>- Temperatura ispitivanog sredstva za gašenje na početku snimanja krivulje ohlađivanja: <math>22^\circ\text{C}</math></li> <li>- Temperatura prostorije: <math>24 \pm 2^\circ\text{C}</math>.</li> </ul>



Slika 16. Prikaz mjerno-analičkog sustava IVF Smart Quench za ispitivanje krivulja ohlađivanja prema normi ISO 9950 [19]



Slika 17. Mjerna proba sa izoliranim termoelementom u središtu tipa K promjera 1,5 mm [19]

Za vrijeme ugrijavanja mjerne probe pripremljen je prvi ispitni uzorak INA kalenol 32 baznog ulja volumena 1L, na temperaturu od 24 °C. Nakon što se mjerna proba zagrijala na 850 °C (Slika 18) ista je uronjena u prvi ispitni uzorak (Slika 19).



*Slika 18. Mjerna proba zagrijana na 850 °C*

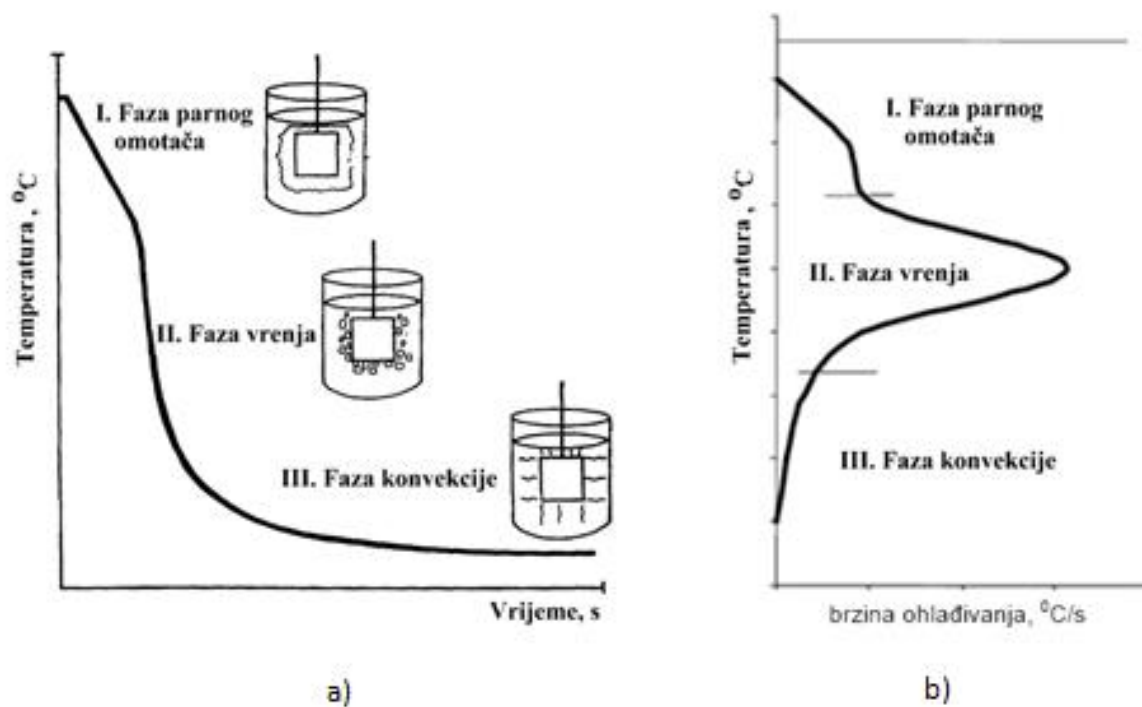


Slika 19. Mjerna proba uronjena u ispitni uzorak (sredstvo za gašenje)

U trenutku uranjanja elektronički mjerni sustav IVF Smart Quench počinje bilježiti i snimati tijekom krivulje ohlađivanja (Slika 20) te računalni program IVF SQ Integra iz snimljene krivulje ohlađivanja središta probe određuje vrijeme ohlađivanja od 855°C do 600°C, 400°C i 200°C, izgled i vrijednosti krivulje brzine ohlađivanja (Slika 21) te karakteristične veličine ohlađivanja opisane tablicom 6 [19].



Slika 20. Mjerno-analitičkog sustava IVF smart quench bilježi i snima tijekom krivulje ohlađivanja



Slika 21. Karakterističan izgled krivulje ohlađivanja (a) ulja za kaljenje i iz nje izračunate krivulje brzine ohlađivanja (b) s označenim fazama ohlađivanja [19]

Tablica 6. Karakteristične veličine ohlađivanja [19]

Oznaka veličine	Opis veličine
$CR300$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ]	brzina ohlađivanja pri $300^{\circ}\text{C}$
$CR550$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ]	brzina ohlađivanja pri $550^{\circ}\text{C}$
$CRMax$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ]	maksimalna brzina ohlađivanja
$T(CRMax)$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja
$t(CRMax)$ [s]	vrijeme nakon kojeg se postiže maksimalna brzina ohlađivanja
Time to $200^{\circ}\text{C}$ [s]	vrijeme ohlađivanja do $200^{\circ}\text{C}$
Time to $400^{\circ}\text{C}$ [s]	vrijeme ohlađivanja do $400^{\circ}\text{C}$
Time to $600^{\circ}\text{C}$ [s]	vrijeme ohlađivanja do $600^{\circ}\text{C}$
$T_{cp}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	temperatura prijelaza iz faze mjehurićastog vrenja u konvekcijski prijelaz topline
$T_{vp}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	temperatura prijelaza iz faze parnog omotača u fazu mjehurićastog vrenja

Nakon što je snimljena krivulja ohlađivanja ispitivanje je završeno. Prije svakog novog ispitivanja mjerna proba se ispiru te čisti od nastalih nečistoća u svrhu točnosti sljedećeg mjerenja. Za prvi uzorak postupak ispitivanja ponavlja se pri temperaturama  $50^{\circ}\text{C}$  i  $80^{\circ}\text{C}$ . Preostala ispitivanja na 5 uzoraka provedena su na isti opisani način.

## 4. REZULTATI

U ovom istraživanju koristila su se četiri različita uzorka sredstva za gašenje. U svim uzorcima koristilo se INA kalenol 32 bazno ulje. Uzorak 1 sadržavao je samo bazno ulje, u drugom uzorku u bazno ulje dodani su aditivi, u treći uzorak umiješan je udio od 0,1% ugljikovih nanocijevi te su u četvrti uzorak također umiješane ugljikove nanocijevi udjela 1%. Za uzorak pet i šest koristilo se INA kalenol extra 32 sa 0,05% ugljikovih nanocijevi te udio 0,2% u uzorku 6. Svaki uzorak ispitivao se na 3 različite temperature  $23\pm 2$  °C, 50 °C, 80 °C, osim uzorka pet i šest koji su se ispitivali pri temperaturi 20 °C i 80 °C. Shodno tome, dobiveno je 16 krivulja ohlađivanja.

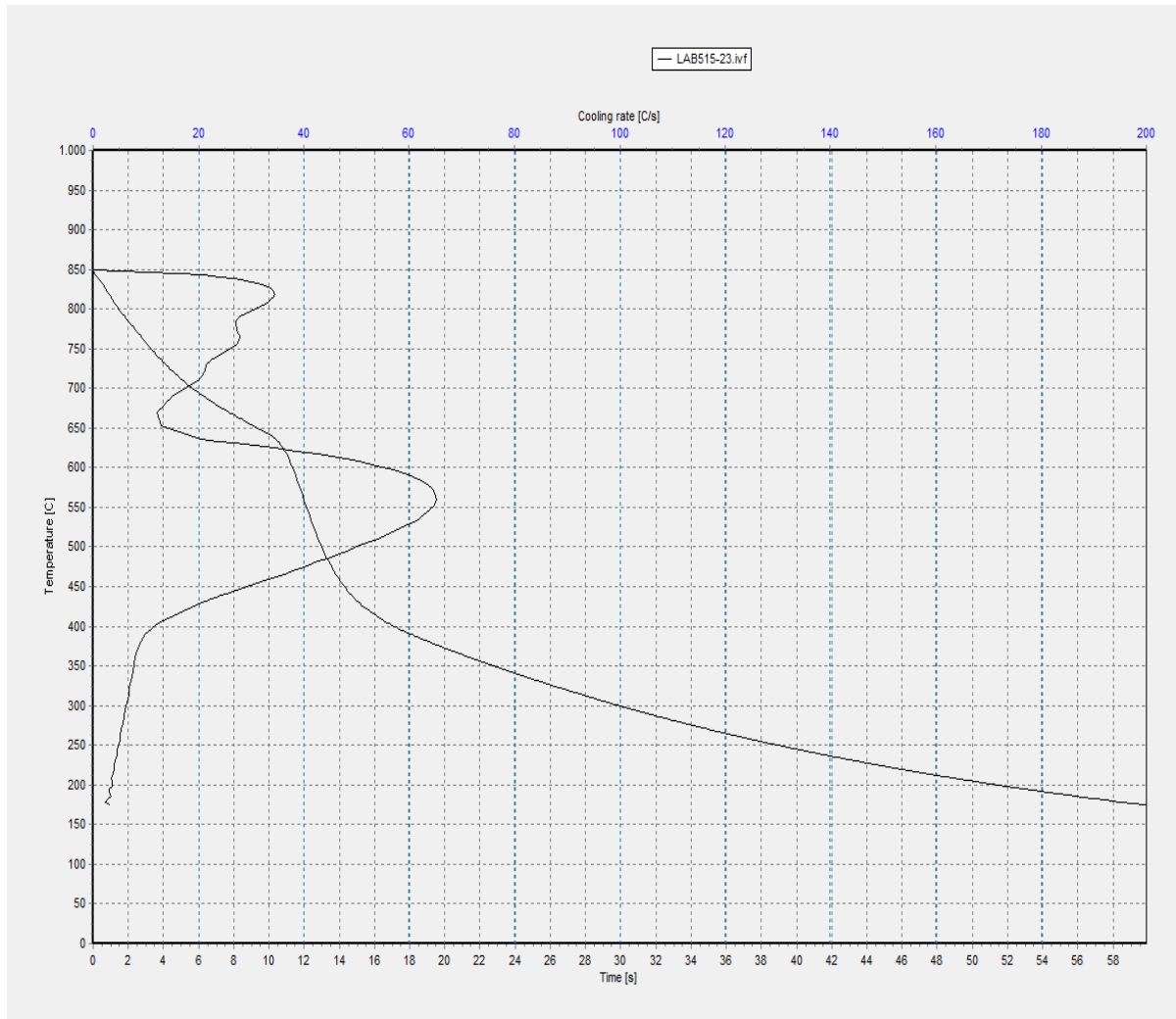
Prije provođenja samog ispitivanja određena je kinematička viskoznost korištenog baznog ulja. Kinematička viskoznost INA kalenol 32 baznog ulja iznosila je  $29,6762 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  (Tablica 7).

Tablica 7 . Kinematička viskoznost ulja

Mjerenje	$t / s$	$t_{sr.} / s$	Konstanta viskozimetra	Viskoznost
1	256,18	256,05	$0,1159 \text{ mm}^2\text{s}^{-2}$	$29,6762 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$
2	256,38			
3	255,59			

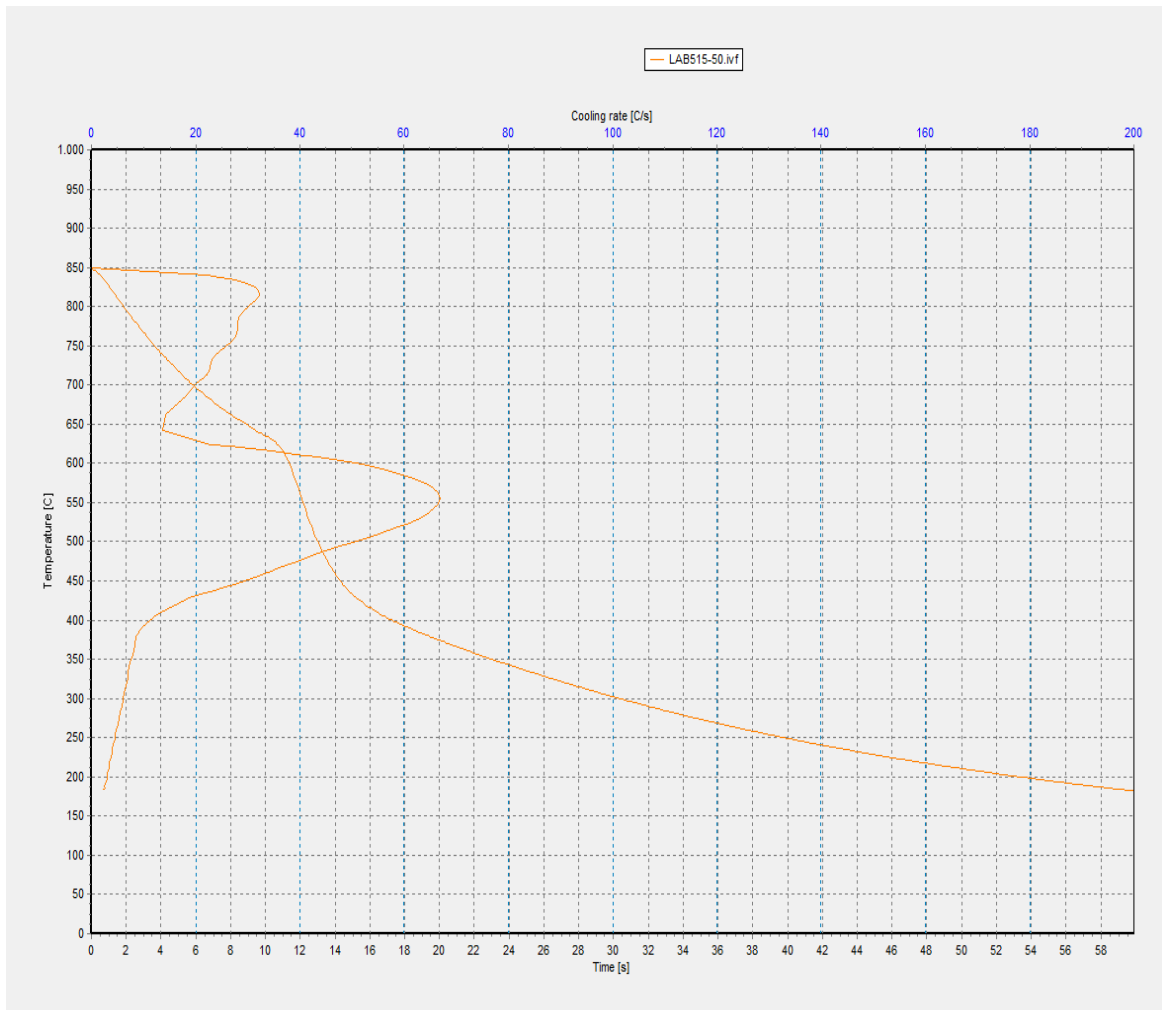
#### 4.1. Krivulje ohlađivanja uzorka 1

Slike 22, 23 i 24 prikazuju krivulje ohlađivanja INA kalenol 32 baznog ulja pri temperaturama 23 °C, 50 °C, 80 °C

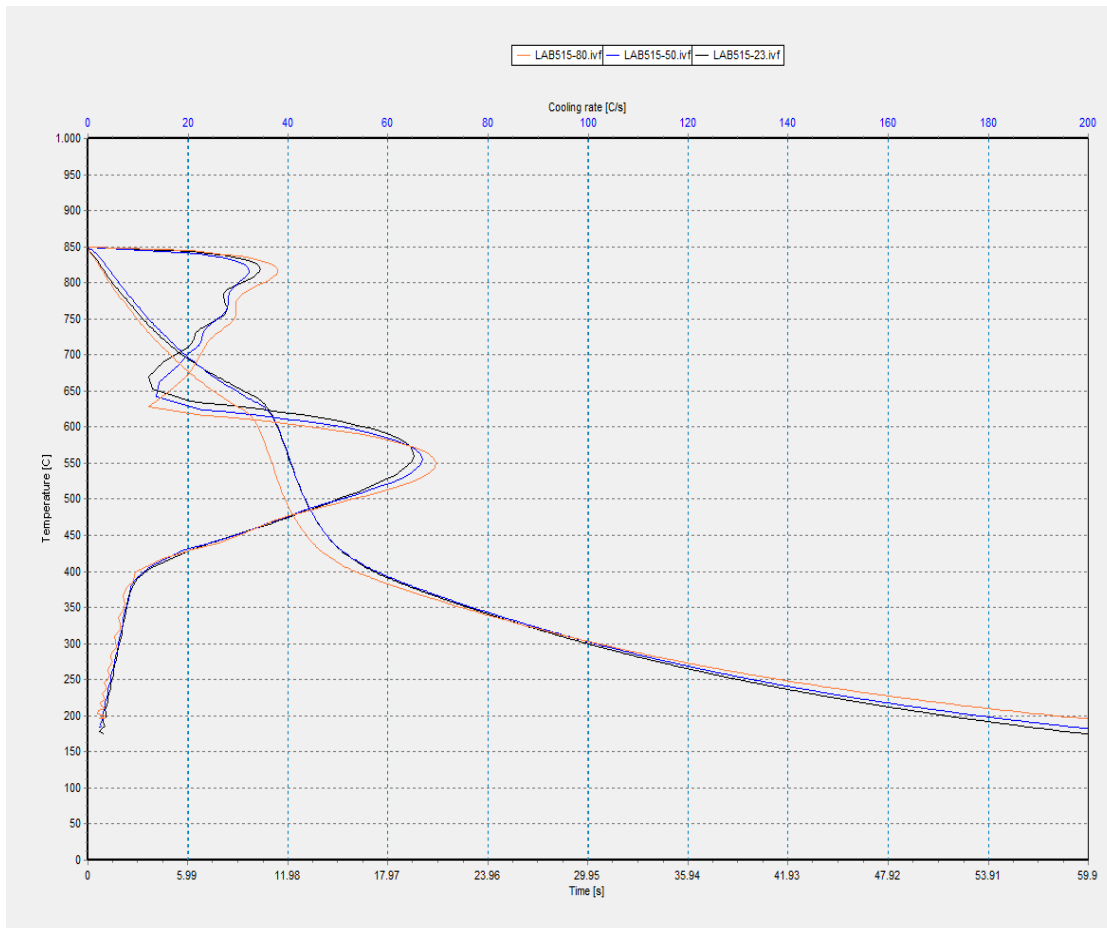


Slika 22. Krivulja ohlađivanja uzorka 1 pri temperaturi od 23 °C





Slika 23. Krivulja ohlađivanja uzorka 1 pri temperaturi od 50 °C



Slika 24. Krivulje ohlađivanja uzorka 1 pri temperaturama od 23 °C, 50 °C i 80 °C

Na slici 24 prikazane su krivulje ohlađivanja INA kalenol 32 baznog ulja pri temperaturama od 23 °C 50 °C i 80 °C, gdje krivulje temperatura (T) – vrijeme (t) i temperatura (T) – brzina ohlađivanja (C/s) prikazuju 3 faze krivulje ohlađivanja: faza parnog omotača (1.faza), faza vrenja (2. faza) i faza konvekcije (3. faza).

Krivulje u 1. fazi pokazuju formiranje parnog omotača i njegov nestanak nakon 11 s te prijelaz u fazu vrenja gdje dolazi do brzog odvođenja topline. Faza konvekcije započinje na 425 °C i završava pri temperaturi od 175 °C (Slika 24).

Postignute maksimalne brzine ohlađivanja uzorka 1 prikazane su u tablici 8.

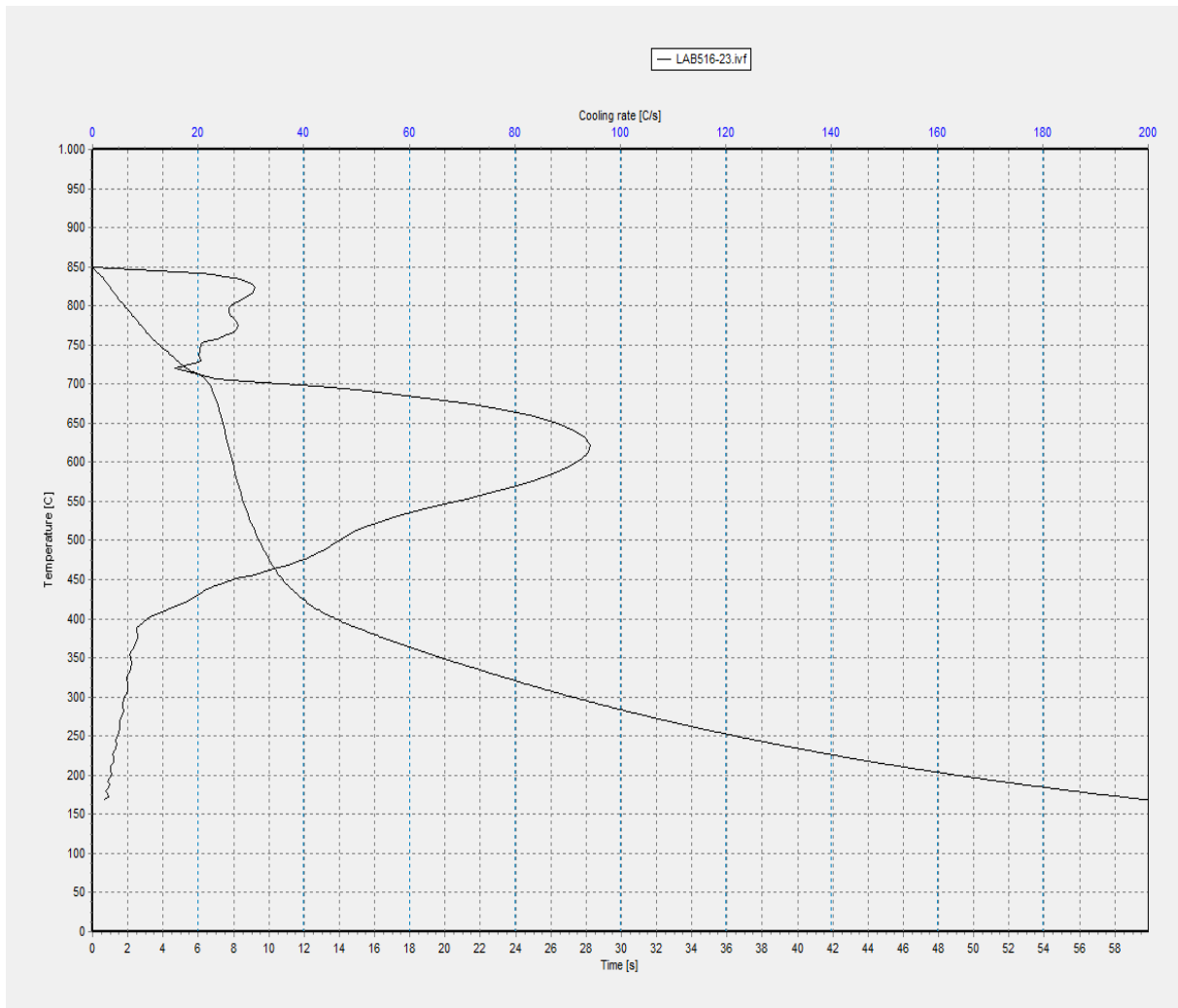
Tablica 8. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitnog uzorka 1

OZNAKA UZORKA	Crmax, °C/s
LAB515-23	65,12
LAB515-50	66,76
LAB515-80	69,55

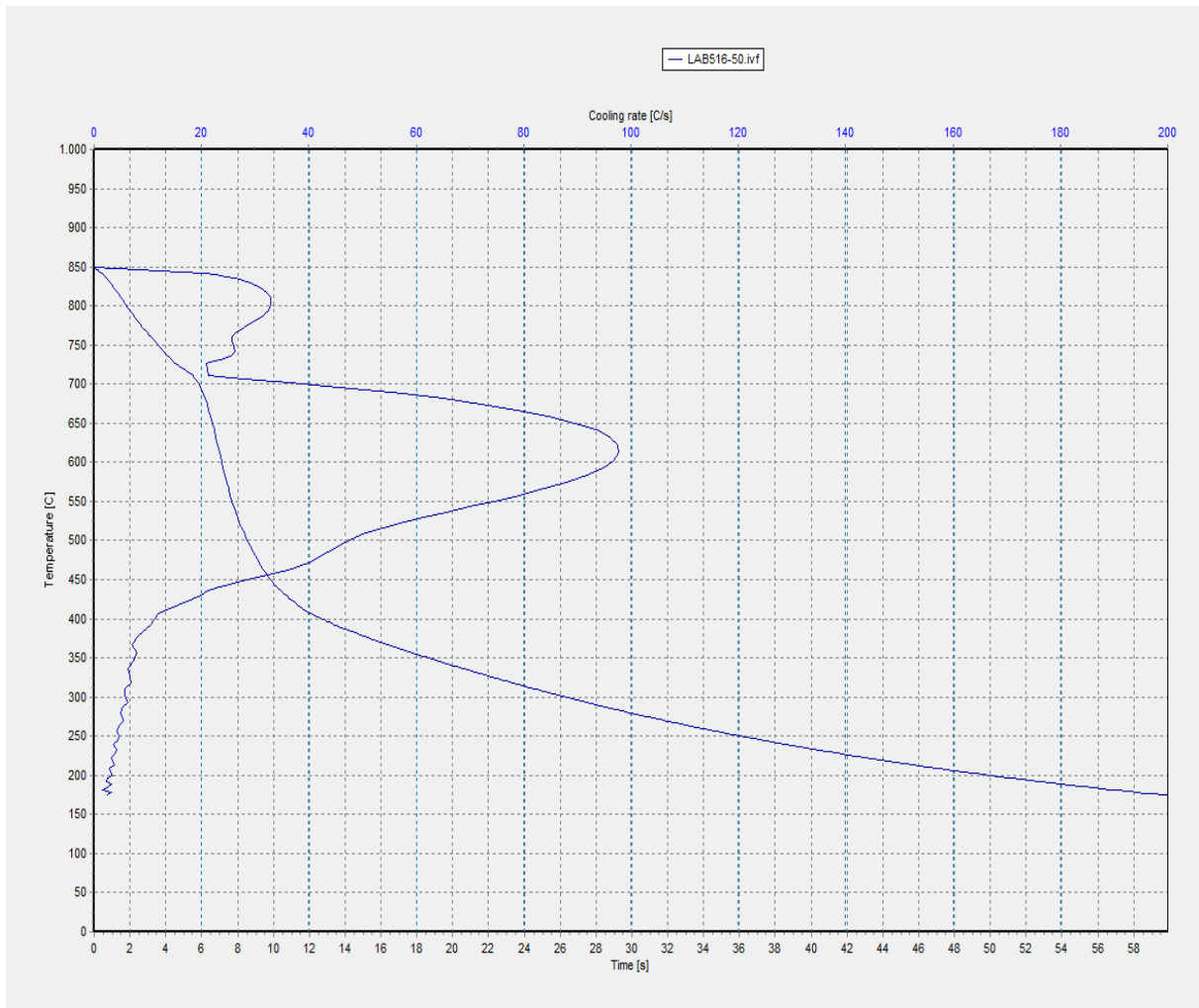
Maksimalna brzina ohlađivanja je iznosila 69,55 °C/s pri temperaturi od 80 °C

## 4.2. Krivulje ohlađivanja uzorka 2

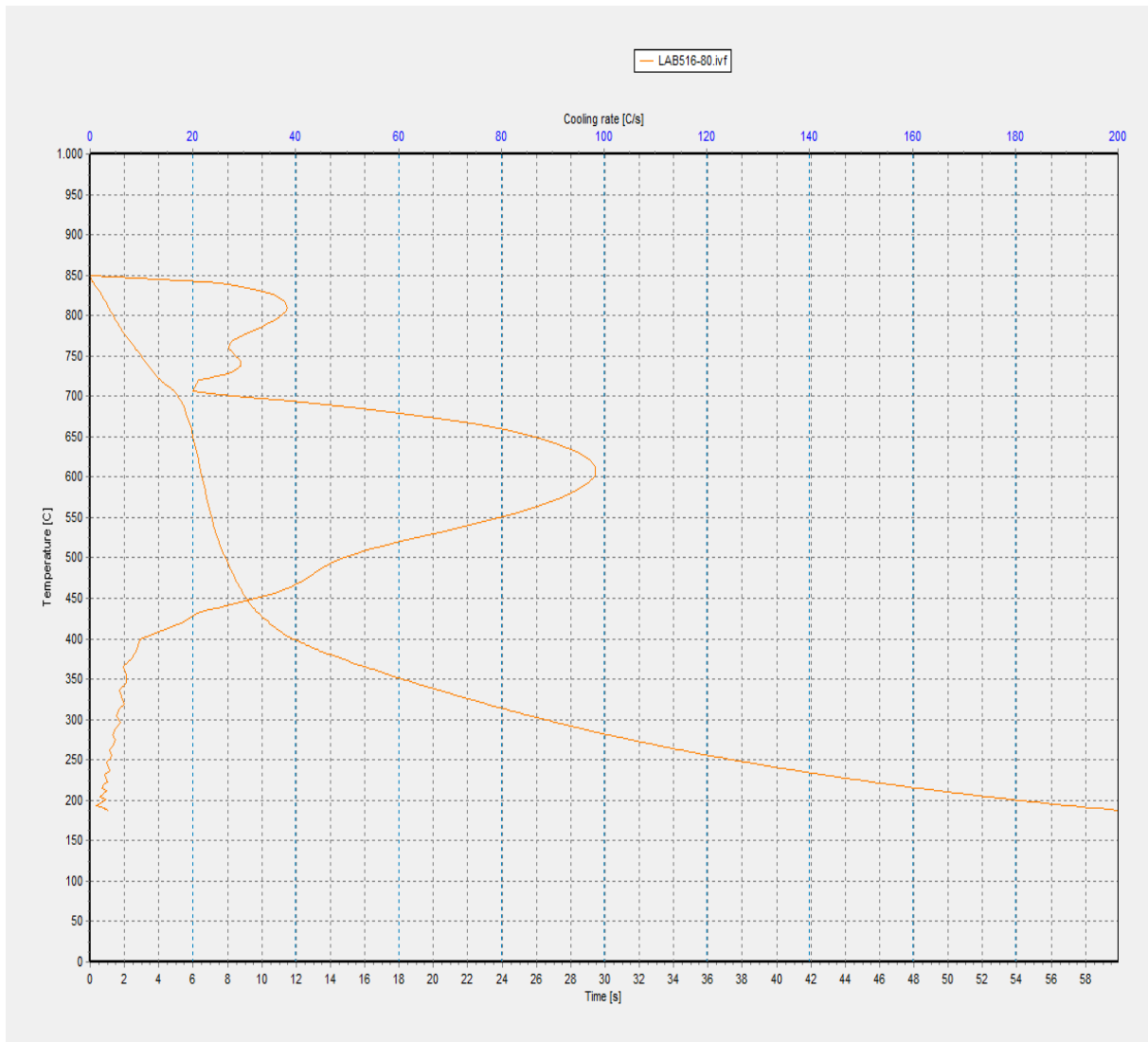
Slike 25, 26 i 27, 28 prikazuju krivulje ohlađivanja INA kalenol 32 ekstra ulja pri temperaturama 23 °C, 50 °C, 80 °C.



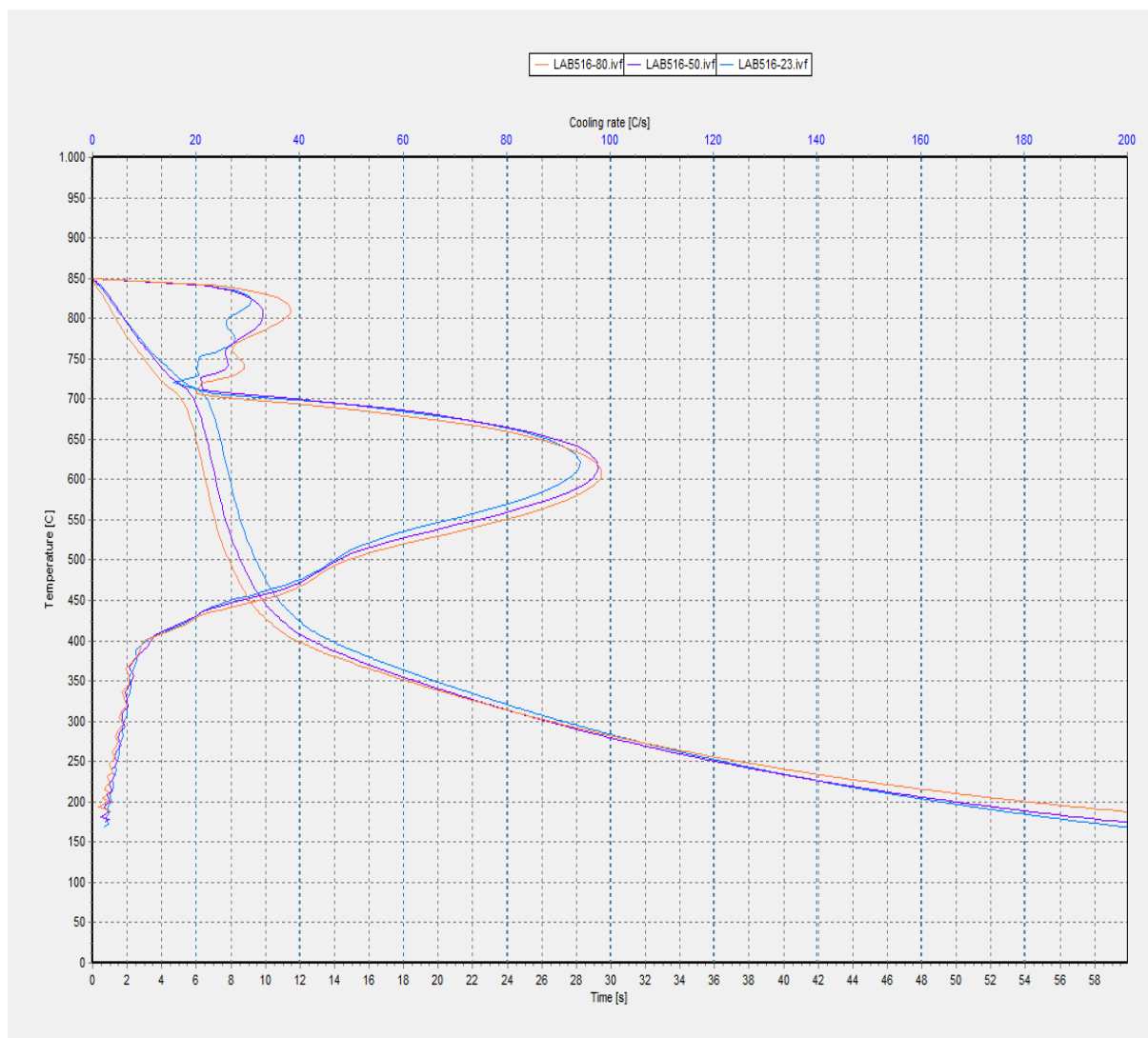
Slika 25. Krivulja ohlađivanja uzorka 2 pri temperaturi od 23 °C



Slika 26. Krivulja ohlađivanja uzorka 2 pri temperaturi od 50 °C



Slika 27. Krivulja ohlađivanja uzorka 2 pri temperaturi od 80 °C



Slika 28. Krivulje ohlađivanja uzorka 2 pri temperaturama od 23 °C, 50 °C i 80 °C

Krivulje u 1. fazi pokazuju formiranje parnog omotača i njegov nestanak nakon 6 s te prijelaz u fazu vrenja gdje dolazi do brzog odvođenja topline. Faza konvekcije započinje na 400 °C i završava pri temperaturi od 175 °C (Slika 28).

Postignute maksimalne brzine ohlađivanja uzorka 2 prikazane su u tablici 9.

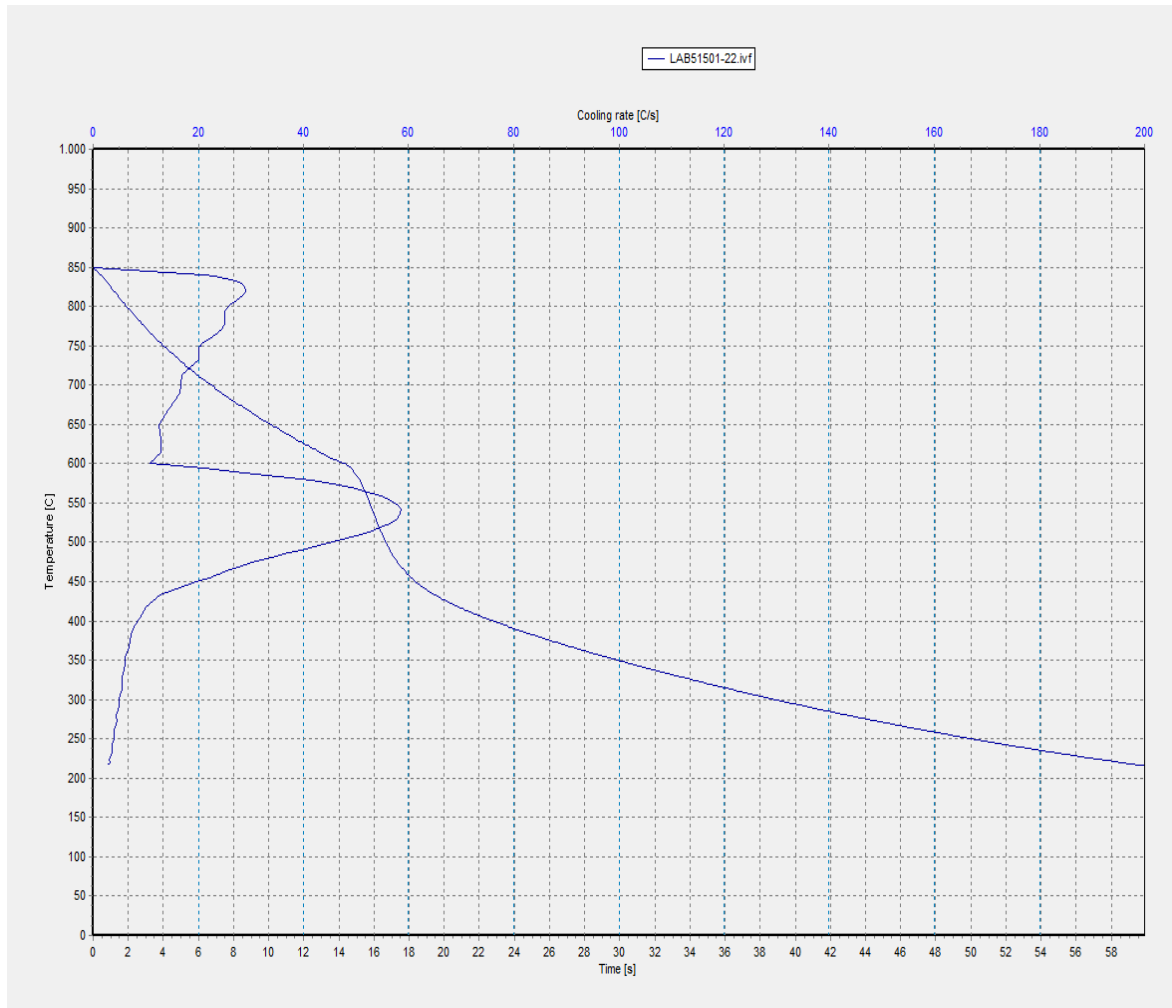
Tablica 9. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 1

OZNAKA UZORKA	Crmax, °C/s
LAB516-24	94,16
LAB516-50	97,82
LAB516-80	98,44

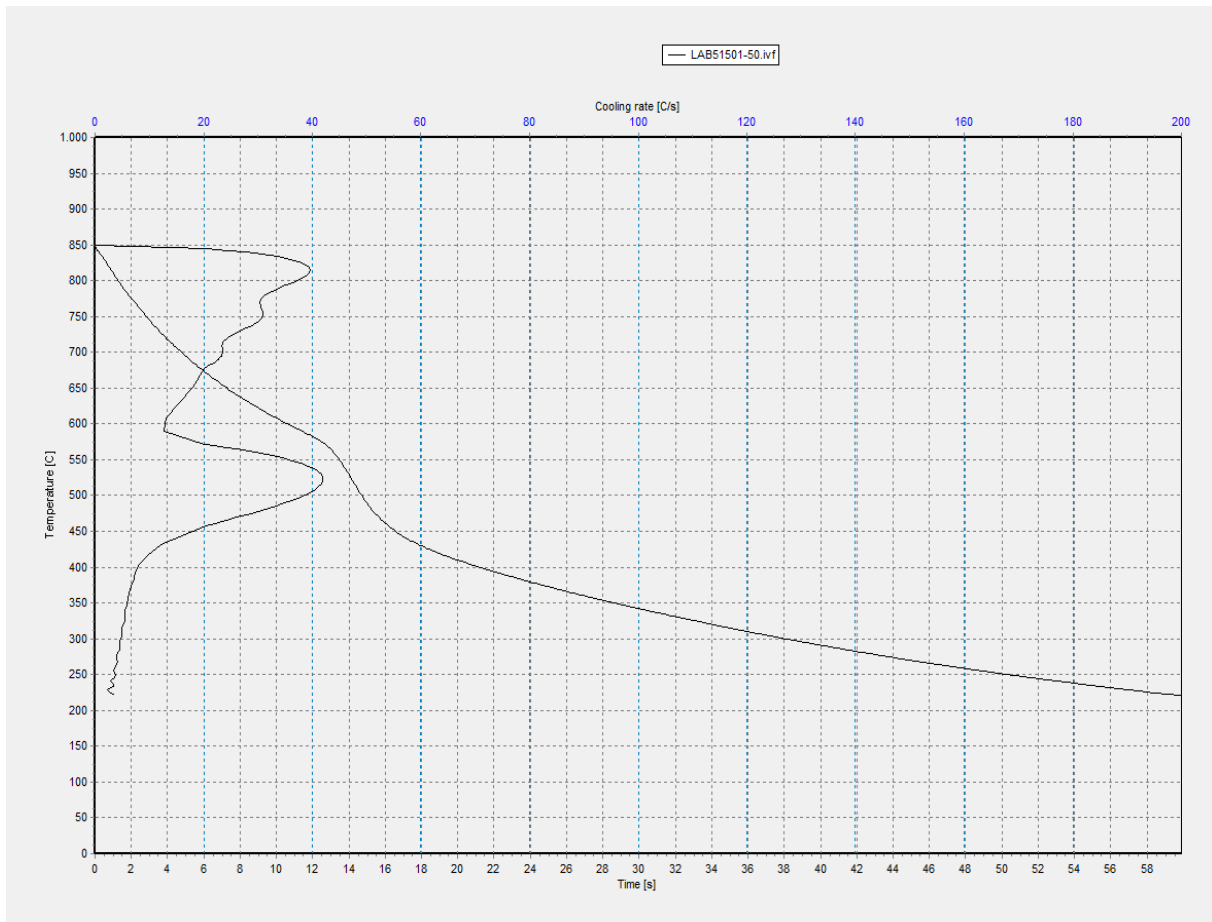
Maksimalna brzina ohlađivanja je iznosila 98,44 °C/s pri temperaturi od 80 °C

### 4.3. Krivulje ohlađivanja uzorka 3

Slike 29, 30, 31 i 32 prikazuju krivulje ohlađivanja INA kalenol 32 baznog ulja sa 0,1 % ugljikovih nanocijevi pri temperaturama 22 °C, 50 °C, 80 °C.

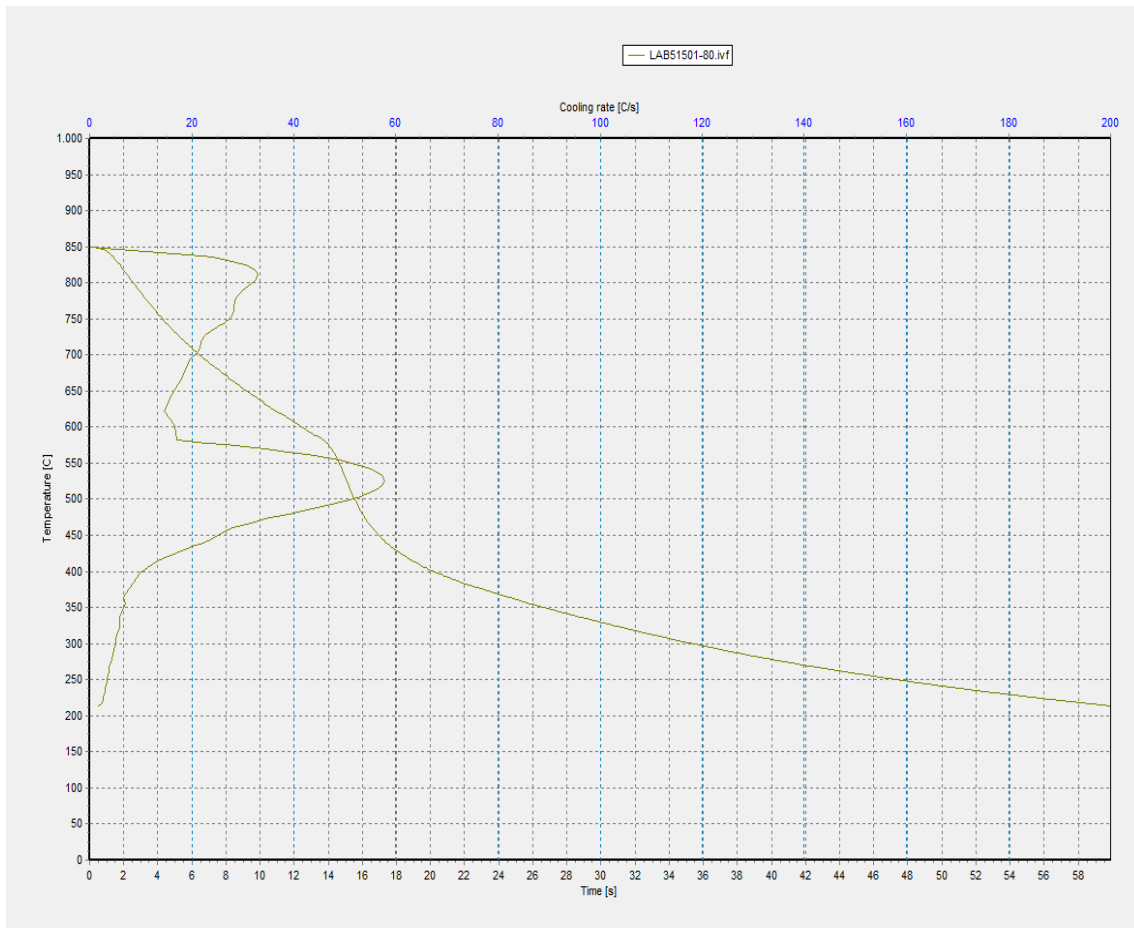


Slika 29. Krivulja ohlađivanja uzorka 3 pri temperaturi od 22 °C

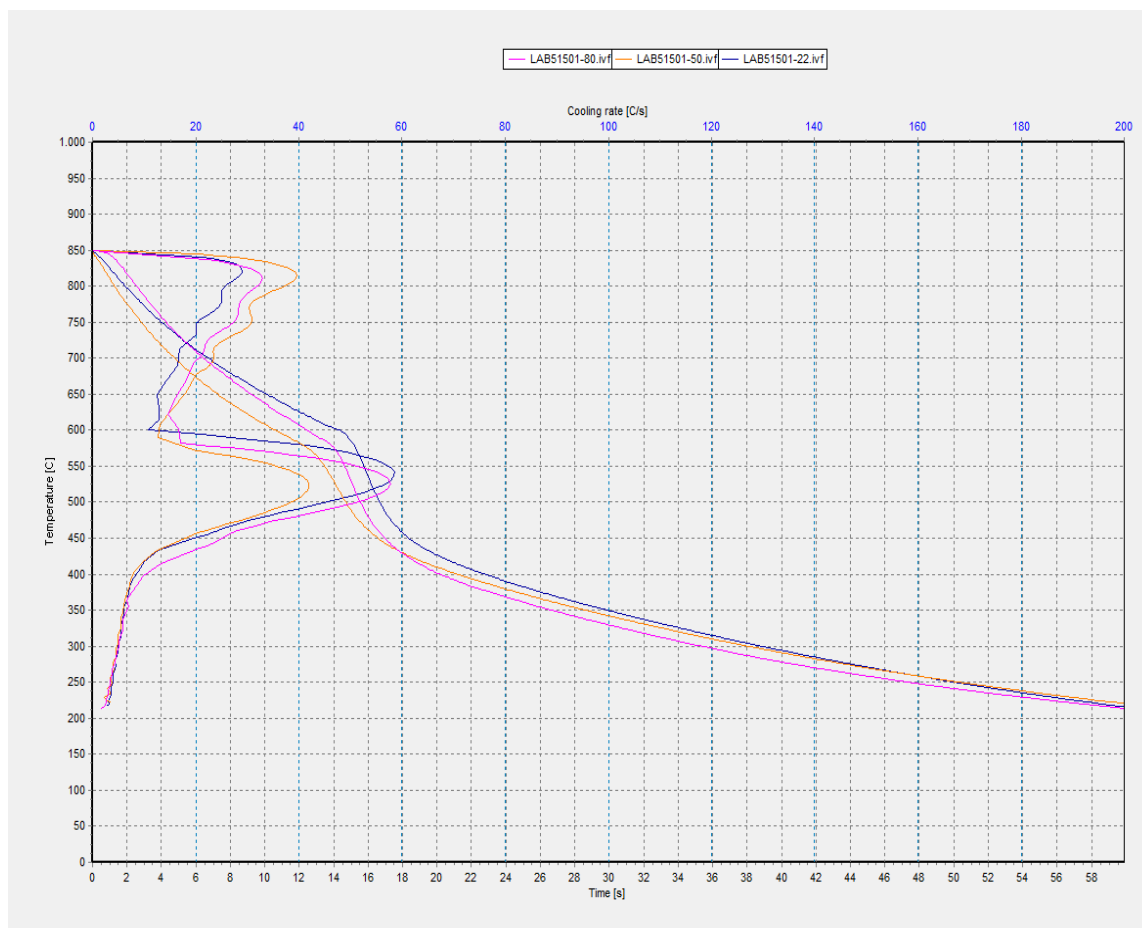


Slika 30. Krivulja ohlađivanja uzorka 3 pri temperaturi od 50 °C





Slika 31. Krivulja ohlađivanja uzorka 3 pri temperaturi od 80 °C



Slika 32. Krivulje ohlađivanja uzorka 3 pri temperaturama od 22 °C, 50 °C, 80 °C

Krivulje u 1. fazi pokazuju formiranje parnog omotača i njegov nestanak nakon 14 s te prijelaz u fazu vrenja gdje dolazi do brzog odvođenja topline. Faza konvekcije započinje na 430 °C i završava pri temperaturi od 220 °C (Slika 32).

Postignute maksimalne brzine ohlađivanja uzorka 3 prikazane su u tablici 10.

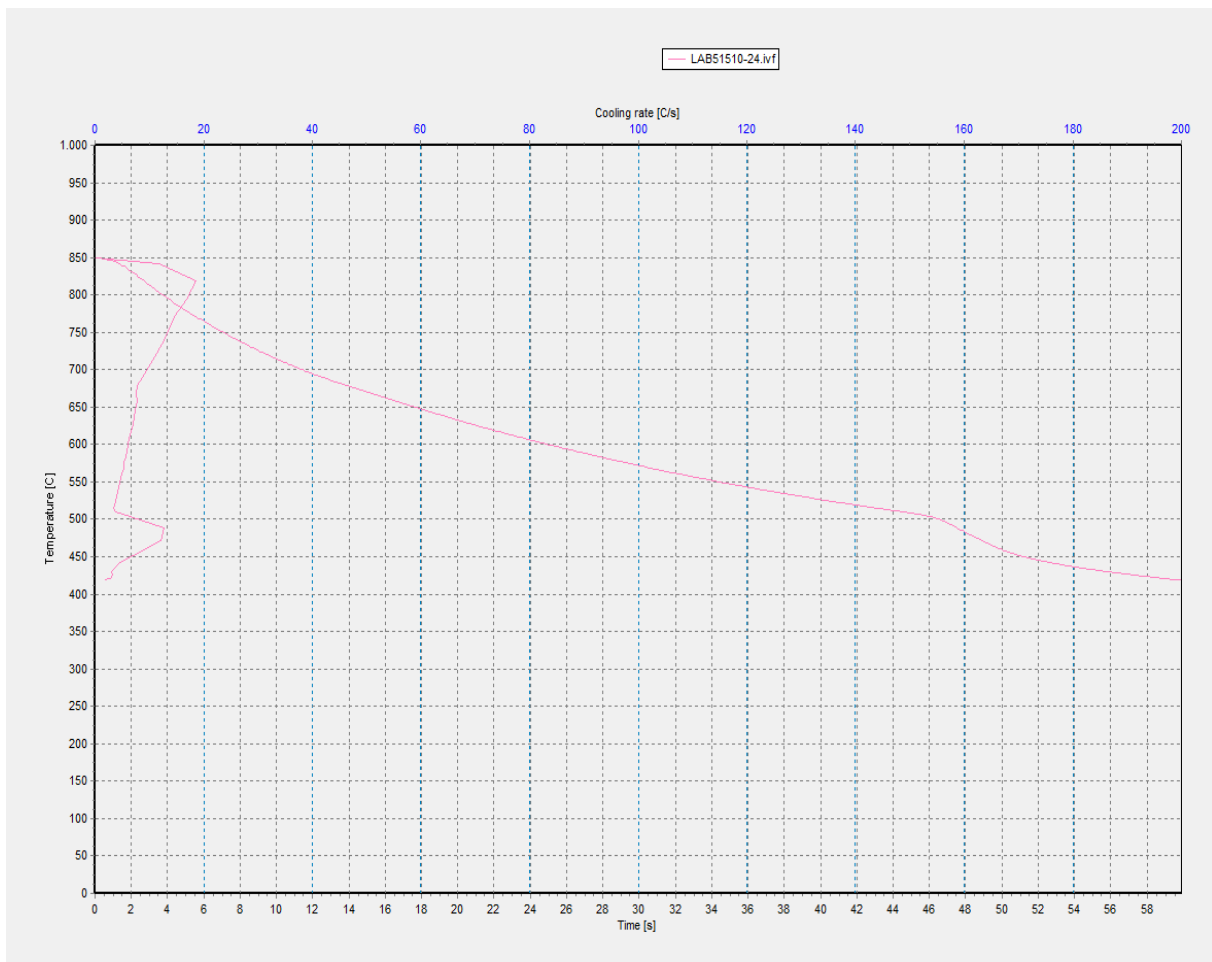
Tablica 10. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 3

OZNAKA UZORKA	Crmax, °C/s
LAB51501-22	58,51
LAB51501-50	41,97
LAB51501-80	57,68

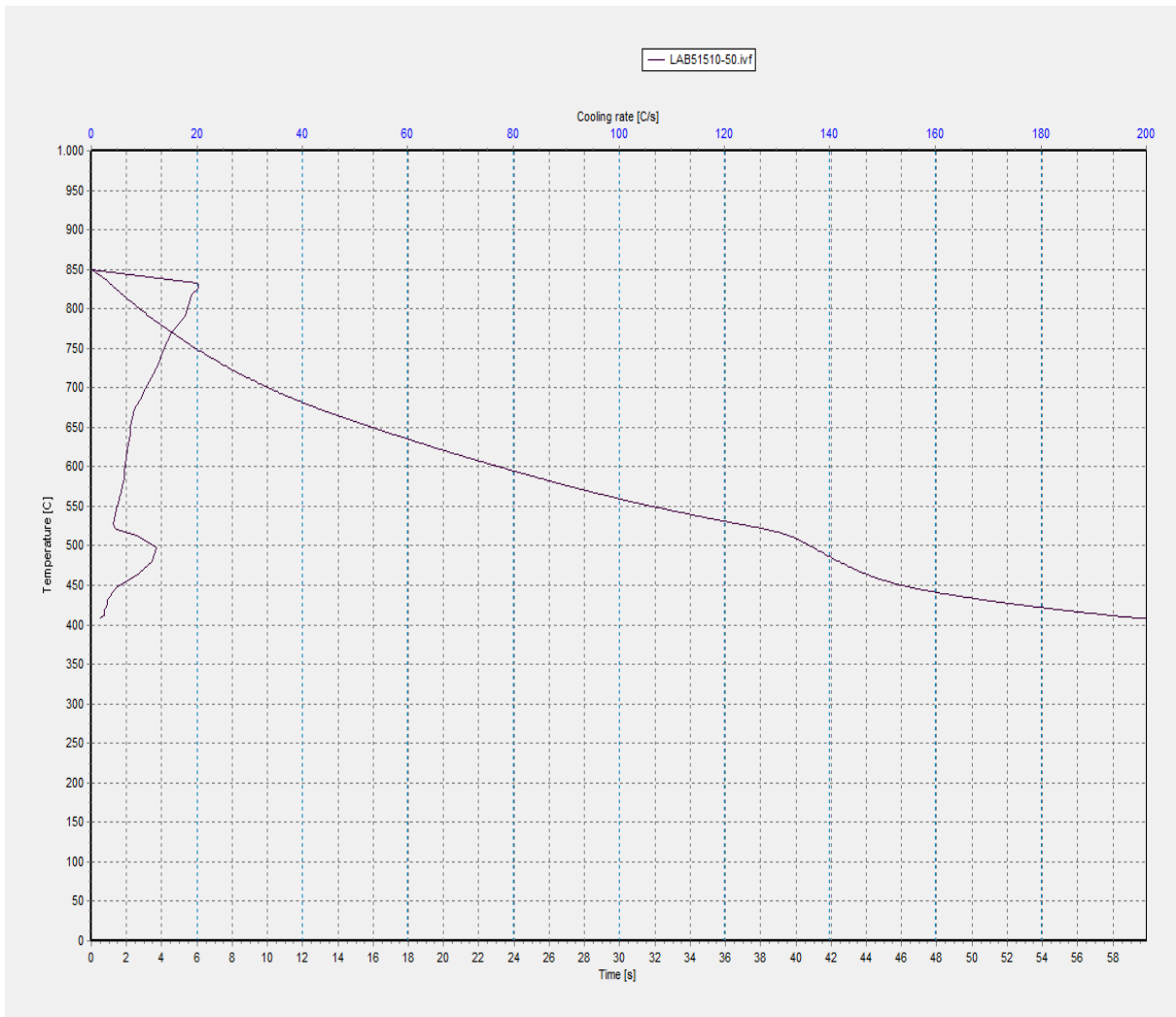
Maksimalna brzina ohlađivanja je iznosila 58,51 °C/s pri temperaturi od 22 °C.

#### 4.4. Krivulje ohlađivanja uzorka 4

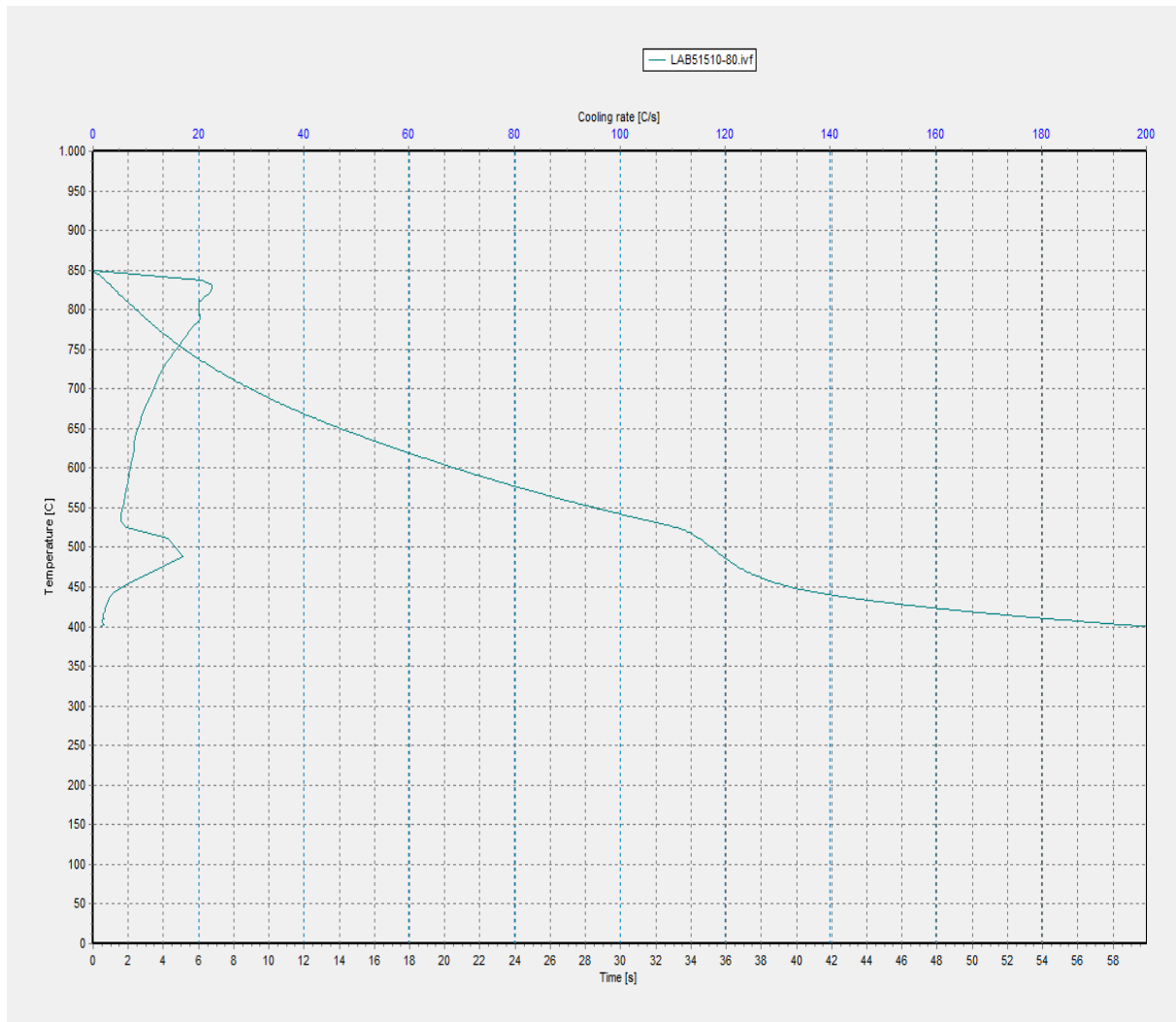
Slike 33, 34, 35, 36 prikazuju krivulje ohlađivanja INA kalenol 32 baznog ulja sa 1 % ugljikovih nanocijevi pri temperaturama 24 °C, 50 °C, 80 °C.



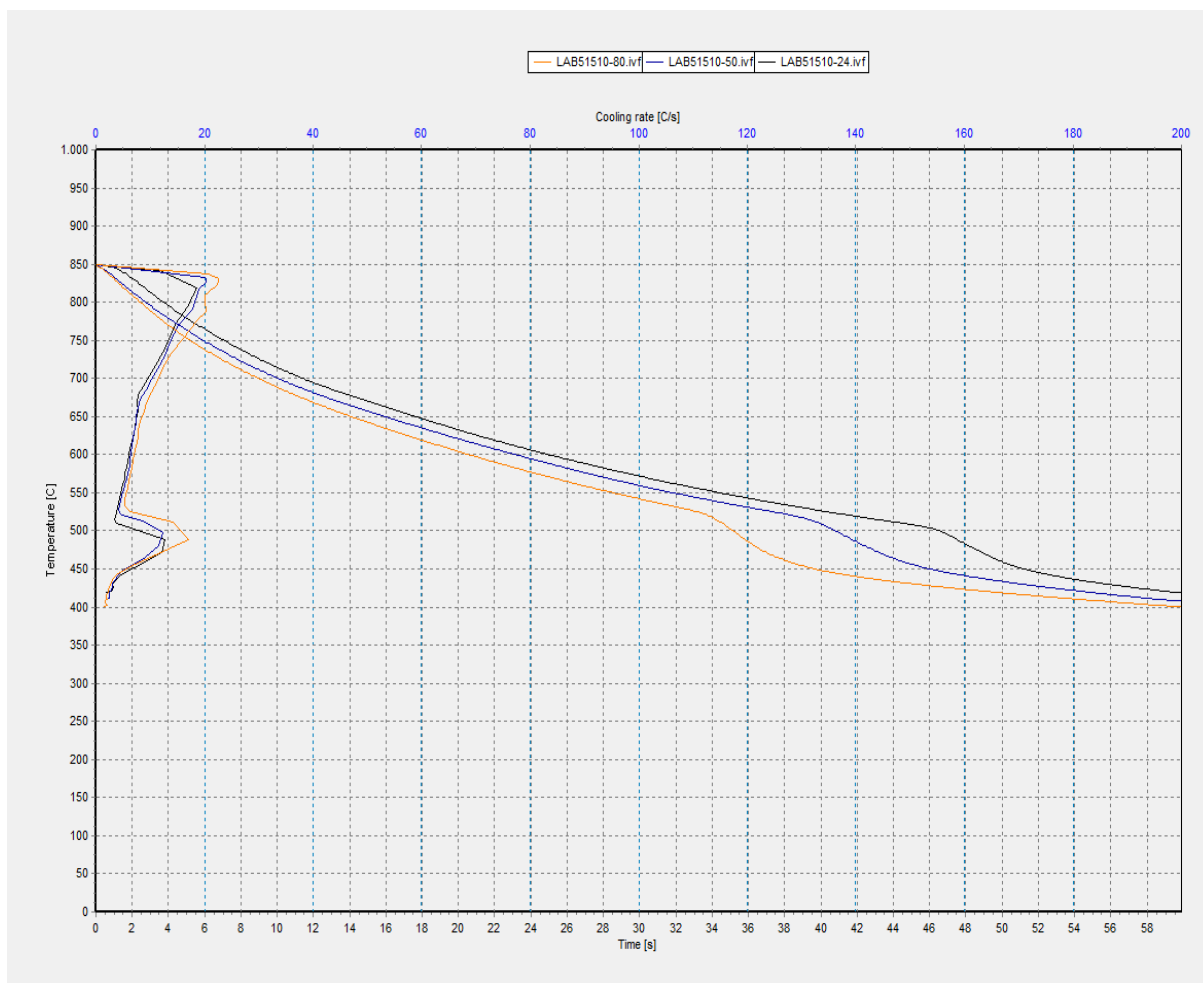
Slika 33. Krivulja ohlađivanja uzorka 4 pri temperaturama od 24 °C



Slika 34. Krivulja ohlađivanja uzorka 4 pri temperaturama od 50 °C



Slika 35. Krivulja ohlađivanja uzorka 4 pri temperaturama od 80 °C



Slika 36. Krivulje ohlađivanja uzorka 4 pri temperaturama od 24 °C, 50 °C i 80 °C

Tijekom ispitivanja četvrtog uzorka došlo je do zapaljenja i stvaranja sloja korice na površini ulja. Zbog navedenog faze krivulje ohlađivanja su zanemarive (Slika 36).

Postignute maksimalne brzine ohlađivanja uzorka 4 prikazane su u tablici 11.

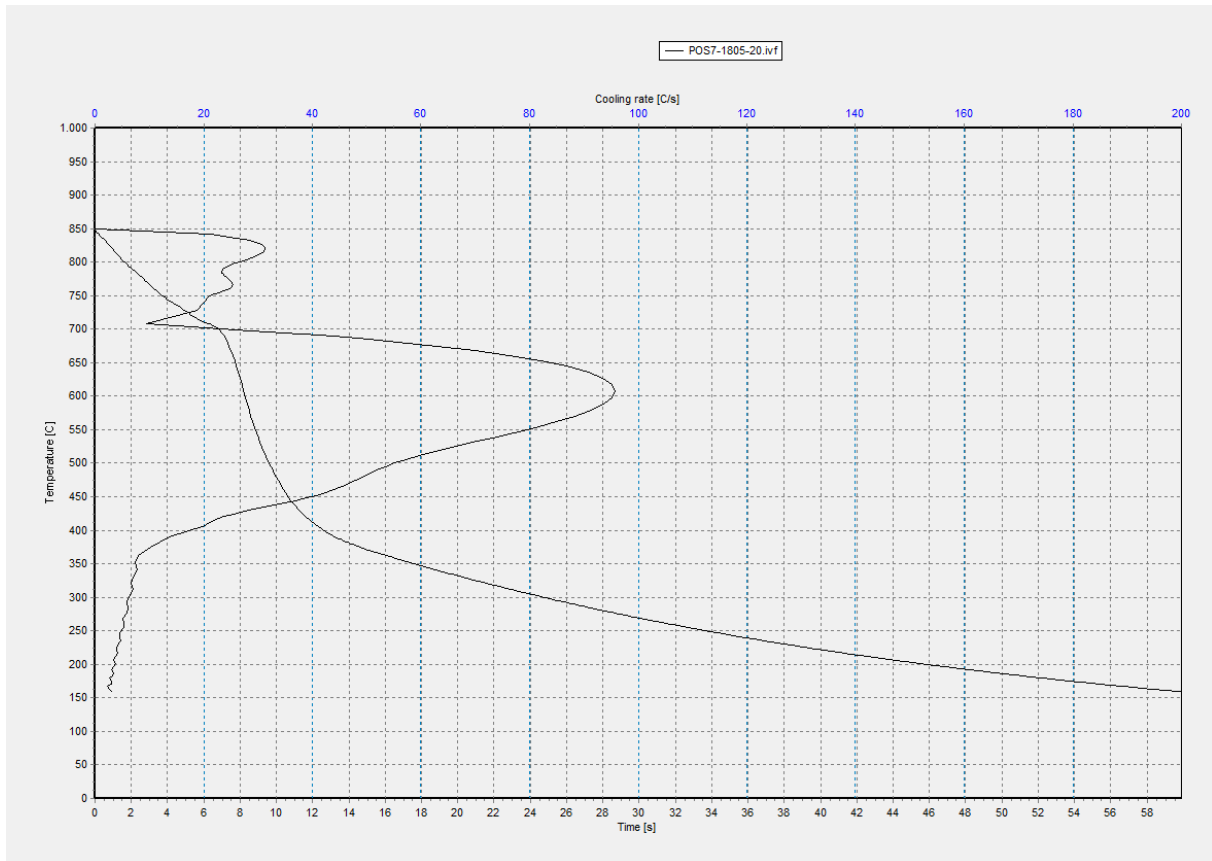
Tablica 11. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 4

OZNAKA UZORKA	Crmax, °C/s
LAB51510-24	18,84
LAB51510-50	20,36
LAB51510-80	22,63

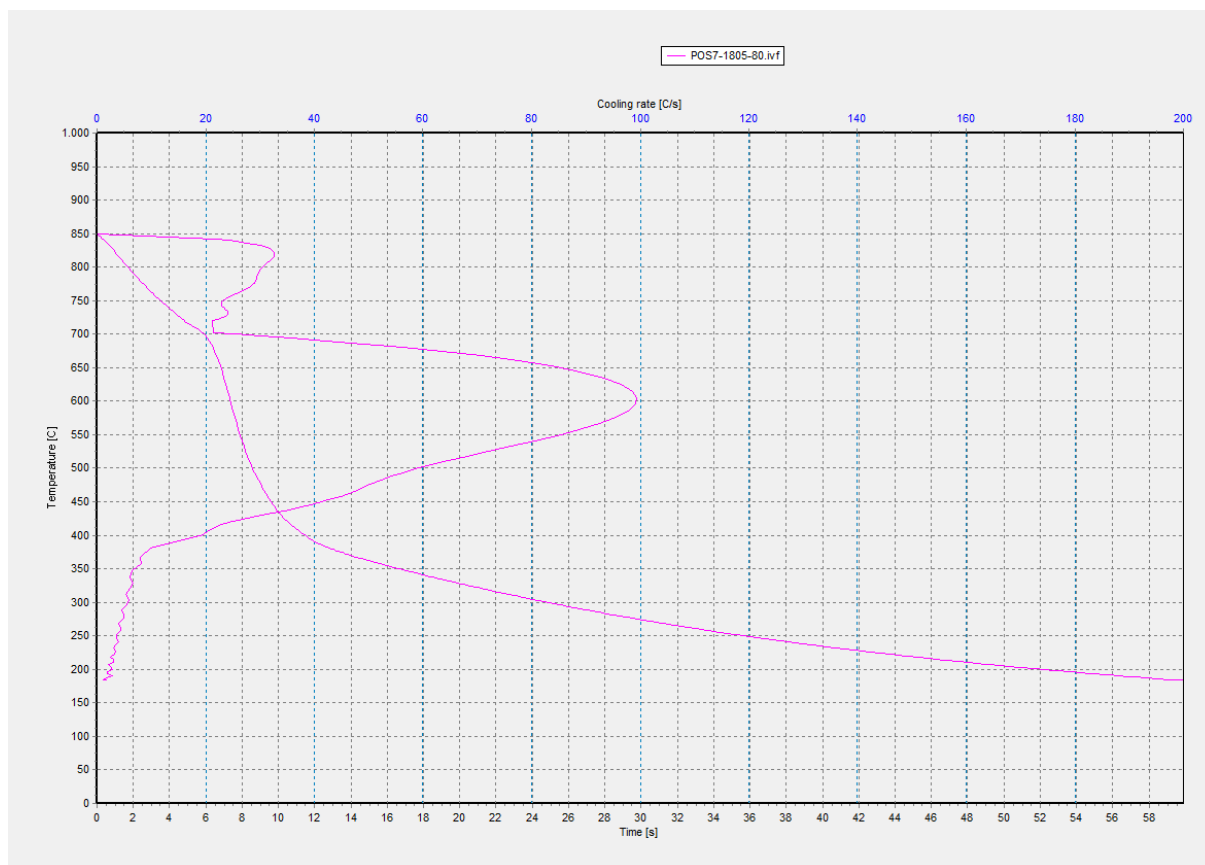
Maksimalna brzina ohlađivanja je iznosila 22,63 °C/s pri temperaturi od 80 °C.

#### 4.5. Krivulje ohlađivanja uzorka 5

Slike 37 i 38 prikazuju krivulje ohlađivanja INA kalenol extra 32 ulja sa 0,05 % ugljikovih nanocijevi pri temperaturama 20 °C i 80 °C.



Slika 37. Krivulja ohlađivanja uzorka 5 pri temperaturi od 20 °C



Slika 38. Krivulja ohlađivanja uzorka 5 pri temperaturi od 80 °C

Krivulje u 1. fazi pokazuju formiranje parnog omotača i njegov nestanak nakon 6 s te prijelaz u fazu vrenja gdje dolazi do brzog odvođenja topline. Faza konvekcije započinje pri temperaturi oko 400 °C i završava pri temperaturi od 150 °C i 175 °C (Slika 37 i 38).

Postignute maksimalne brzine ohlađivanja uzorka 5 prikazane su u tablici 12.

Tablica 12. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 5

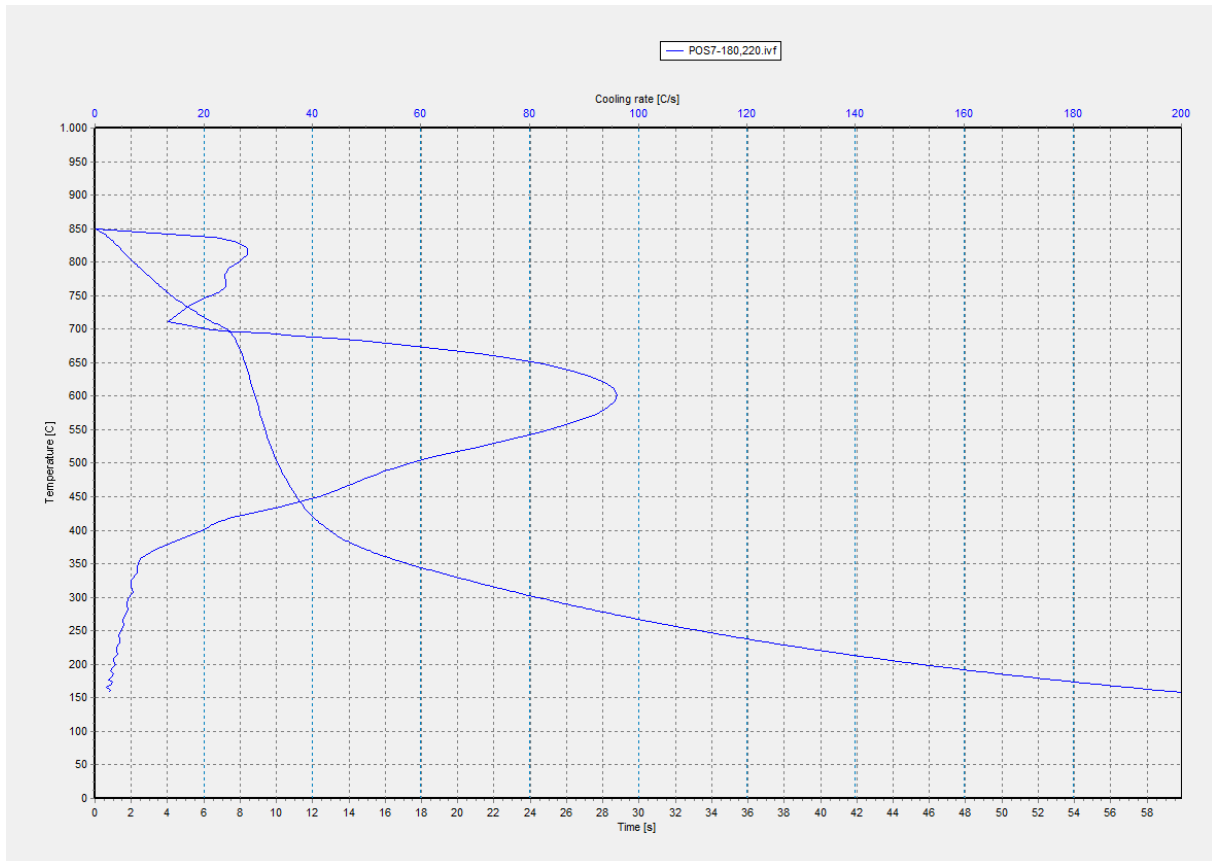
OZNAKA UZORKA	Crmax, °C/s
POS7-18+AD+0,05CN-20 °C	95,68
POS7-18+AD+0,05CN-80 °C	99,43

Maksimalna brzina ohlađivanja je iznosila 99,43 °C/s pri temperaturi od 80 °C.

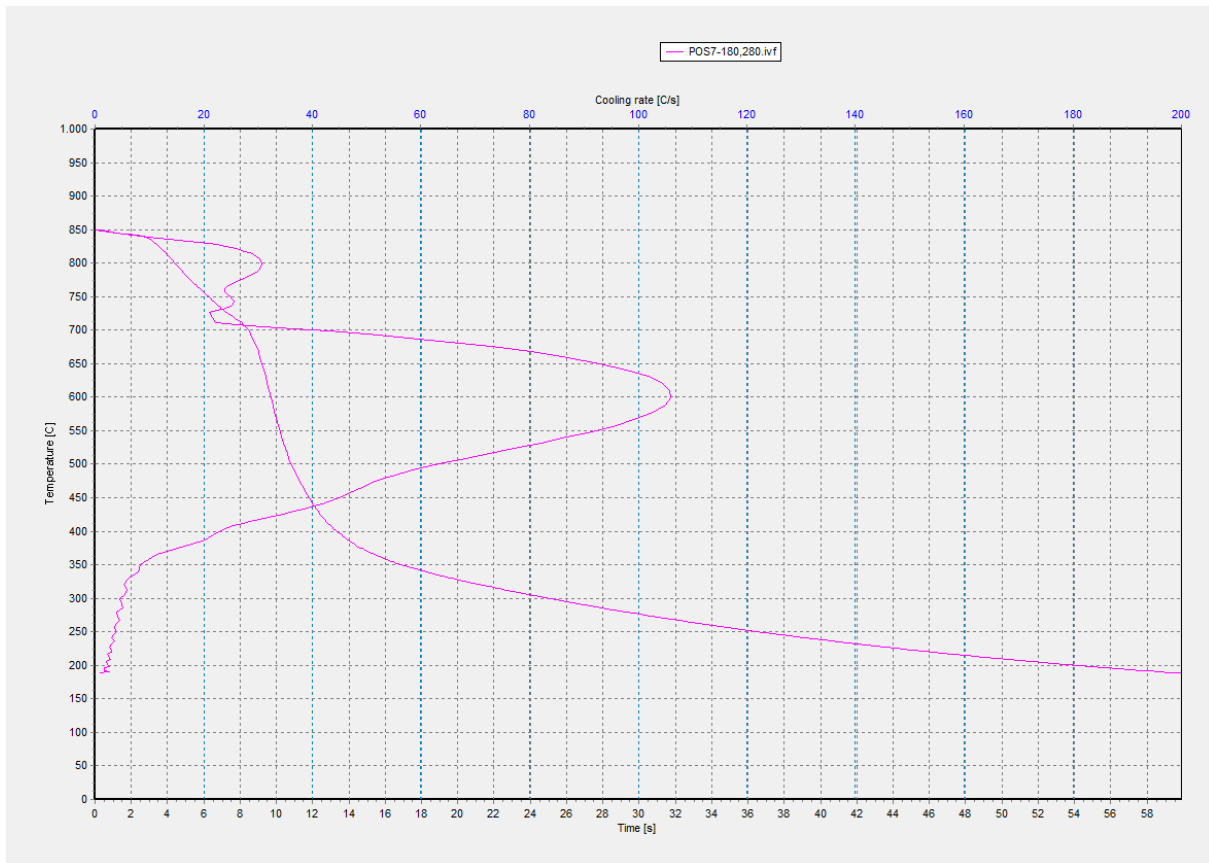


#### 4.6. Krivulje ohlađivanja uzorka 6

Slike 39 i 40 prikazuju krivulje ohlađivanja INA kalenol extra 32 ulja sa 0,2 % ugljikovih nanocijevi pri temperaturama 20 °C i 80 °C.



Slika 39. Krivulja ohlađivanja uzorka 6 pri temperaturi od 20 °C



Slika 40. Krivulja ohlađivanja uzorka 6 pri temperaturi od 80 °C

Krivulje u 1. fazi pokazuju formiranje parnog omotača i njegov nestanak nakon 8 s te prijelaz u fazu vrenja gdje dolazi do brzog odvođenja topline. Faza konvekcije započinje pri temperaturi oko 400 °C i završava pri temperaturi od 200 °C i 150 °C (Slika 39 i 40).

Postignute maksimalne brzine ohlađivanja uzorka 6 prikazane su u tablici 13.

Tablica 13. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanog uzorka 6

OZNAKA UZORKA	Crmax, °C/s
POS7-18+AD+0,2CN-20 °C	96,2
POS7-18+AD+0,2CN-80 °C	106,08

Maksimalna brzina ohlađivanja je iznosila 106,08°C/s pri temperaturi od 80 °C.

Tablica 14. Rezultati maksimalnih brzina ohlađivanja ispitanih uzorka 1,2,3,5 i 6.

OZNAKA UZORKA	Crmax, °C/s
LAB515-24	65,12
LAB515-50	66,76
LAB515-80	69,55
LAB516-24	94,16
LAB516-50	97,82
LAB516-80	98,44
LAB51501-24	58,51
LAB51501-50	41,97
LAB51501-80	57,68
POS7-18+AD+0,05CN-20 °C	95,68
POS7-18+AD+0,05CN-80 °C	99,43
POS7-18+AD+0,2CN-20 °C	96,2
POS7-18+AD+0,2CN-80 °C	106,08

Najveće maksimalne brzine ohlađivanja postignute su ohlađivanjem u ulju sa aditivima (uzorak 2), dok su najniže postignute ohlađenjem u baznom ulju sa 0,1 % ugljikovih nanocijevi (uzorak 3), ne uzimajući u obzir uzorak 4 (Tablica 12).

## 5. RASPRAVA

Opći cilj ovog istraživanja bio je ispitati utjecaj aditiva i ugljikovih nanocijevi na sposobnost ohlađivanja u sredstvu za gašenje. U ispitivanju se koristilo četiri različita sredstva za gašenje, kojima je bazno ulje bilo INA kalenol 32. Sposobnost ohlađivanja uzoraka ispitivala se na tri različite temperature ( $23 \pm 1$  °C, 50 °C, 80 °C) koristeći mjerno – analitički IVF Smart Quench sustav prema normi ISO 9950. Sukladno navedenom, dobiveno je 16 krivulja ohlađivanja na temelju kojih je provedena analiza utjecaja aditiva i ugljikovih nanocijevi u baznom ulju.

Pri odabiru baznog ulja kao sredstva za gašenje, ista trebaju zadovoljavati osnovna fizikalna i kemijska svojstva kao što su odgovarajuća viskoznost pri radnoj temperaturi, oksidacijsku i termičku stabilnost, dobru isparljivost, nisku hlapljivost. Ona najčešće zadovoljavaju navedena fizikalna i kemijska svojstva, iako imaju relativno nisku brzinu ohlađivanja i oksidacijsku stabilnost. Ispitivanjem sposobnosti ohlađivanja baznog ulja korištenog u ispitivanju dobivena je maksimalna brzina ohlađivanja u vrijednostima od 65,12 °C/s pri 23 °C, 66,76 °C/s pri 50 °C te 69,55 pri 80 °C. Na temelju krivulje ohlađivanja vidljivo je duže trajanje faze parnog omotača koji sprječava brži prijenos topline. Maksimalna brzina ohlađivanja postignuta je u fazi vrenja gdje se temperatura snizila za 200 °C. Razlog dobivenih rezultata maksimalnih brzina ohlađivanja su sama svojstva korištenog baznog ulja (Tablica 1). Viskoznost (omjer naprezanja pri smicanju i gradijenta brzine u tekućini) [20], jedna od najvažnijih osobina ulja također određuje brzinu hlađenja, koja je u slučaju baznog ulja iznosila 32 mm/s<sup>2</sup> pri 40 °C.

Postavljena hipoteza 1 tvrdi promjenu svojstava baznog ulja dodavanjem aditiva. Samim ispitivanjem hipoteza 1 je potvrđena. Dodavanjem aditiva baznom ulju dolazi do promjene karakteristika istog te do bržeg prijenosa topline. Također kroz svoje istraživanje Pedišić i sur. potvrdili su povećanje brzine ohlađivanja te karakteristika hlađenja sa dodavanjem aditiva baznom ulju [21]. Osim bržeg prijenosa topline aditivi imaju funkciju sprečavanja oksidacije, pjenjenja, poboljšanje čistoće obratka, brzine ohlađivanja i dr. Postignute maksimalne brzine ohlađivanja baznog ulja sa aditivima iznosile su 94,16 °C/s pri 24 °C, 97,82 C/s pri 50, °C te 98,44 pri 80°C. Faza parnog omotača baznog ulja s aditivima traje kraće u usporedbi sa fazom parnog omotača baznog ulja. Nakon nestanka parnog omotača omogućen je kontakt sredstva sa površinom obratka te do bržeg odvođenja topline. U fazi vrenja postignuta je maksimalna brzina ohlađivanja gdje se temperatura snizila za 300 °C. Kraće trajanje parnog omotača i postignute veće maksimalne brzine ohlađivanja posljedica su dodavanja aditiva u bazno ulje.

Sljedeća postavljena hipoteza tvrdi da će se umješavanjem ugljikovih nanocijevi u bazno ulje promijeniti njegova svojstva, a time i karakteristične veličine krivulje ohlađivanja. Provedeno ispitivanje djelomično potvrđuje postavljenu hipotezu s obzirom da uzorak 3 sa udjelom 0,1 % ugljikovih nanocijevi pokazuje pozitivnu promjenu svojstava, dok je u slučaju uzorka 4 sa udjelom od 1 % ugljikovih nanocijevi pri ispitivanju došlo do zapaljenja i stvaranja tvrde korice na površini ulja. Takvi rezultati mogući su zbog izrazito velike viskoznosti u odnosu na bazno ulje, koja je onemogućila brži prijenos topline.

Maksimalne brzine ohlađivanja baznog ulja sa udjelom od 0,1 % ugljikovih nanocijevi iznosile su 58,51 °C/s pri 22 °C, 41,97 C/s pri 50, °C te 57,68 pri 80 °C. U odnosu na maksimalne brzine ohlađivanja uzorka 1 i uzorka 2 maksimalne brzine ohlađivanja spomenutnog uzorka bile su manje. Također Chen S. i sur. koristili su ugljikove nanocijevi promjera 10 – 50 nm i dužine 1 – 10 μm te su na temelju ispitivanja zaključili da se korištenjem ugljikovih nanocijevi može značajno poboljšati hlađenje u usporedbi sa osnovnim uljem [15]. Razlika u dužini ugljikovih nanocijevi potencijalno može biti razlog drugačijih dobivenih brzina ohlađivanja u odnosu su na rad Chen S. i sur. Dobivene brzine ohlađivanja ovog ispitivanja imaju primjenu ovisno o specifičnim zahjevima radnog obratka.

Bitni faktori koji utječu na promjene i poboljšanja svojstava dodavanjem ugljikovih nanocijevi u bazno ulje su koncentracija i veličina (dužina i promjer) ugljikovih nanocijevi, baznom fluidu, dispergiranošću u ulju i dr [13]. Analizirajući dobivene maksimalne brzine ohlađivanja uzoraka 3 i 4 zamijećene su korelacije između udjela ugljikovih nanocijevi i maksimalne brzine ohlađivanja.

Kod uzoraka 5 i 6 u koje su bili dodani aditivi i ugljikove nanocijevi pri temperaturi od 80 °C zabilježene su najviše maksimalne brzine ohlađivanja. Kod uzorka 5 INA kalenol 32 ekstra ulje sa 0,05 % ugljikovih nanocijevi zabilježena je maksimalna temperatura ohlađivanja od 99,43 °C/s, dok je kod uzorka 6 zabilježena maksimalna temperatura ohlađivanja od 106,08 °C/s pri 80 °C.

## 6. ZAKLJUČAK

Bazno ulje kao sredstvo za gašenje, treba zadovoljavati osnovna fizikalna i kemijska svojstva poput odgovarajuće viskoznosti pri radnoj temperaturi, oksidacijske i termičke stabilnosti, dobre isparljivosti, niske hlapljivosti te visoko plamište.

Dodavanjem aditiva i ugljikovih nanocijevi mijenjaju se svojstva sredstva za gašenje te brzina ohlađivanja.

Najveću maksimalnu brzinu ohlađivanja u provedenom istraživanju postiglo je INA kalenol 32 ekstra sa dodatkom 0,2 % ugljikovih nanocijevi (uzorak 6), dok je najmanju maksimalnu brzinu postiglo bazno ulje sa 0,1 % ugljikovih nanocijevi (uzorak 3), ne uzimajući u obzir ulje sa 1 % ugljikovih nanocijevi (uzorak 4) koje se prilikom ispitivanja zapalilo.

Velika viskoznost uzorka 4, u odnosu na preostale uzorke vrlo vjerojatno je razlog zapaljenja sustava prilikom ispitivanja.

Primijećene su korelacije između udjela ugljikovih nanocijevi i dodanih aditiva u bazno ulje te maksimalne brzine ohlađivanja.

**POPIS LITERATURE**

- [1] Stupnišek M, Cajner F. Osnove toplinske obradbe metala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2019.
- [2] Troell E, Kristoffersen H, Bodin J, Segerberg S. Controlling the Cooling Process – Measurement, Analysis, and Quality Assurance. In: Materials Science and Materials Engineering: Comprehensive Materials Processing. Elsevier; 2014;12., p 99-121.
- [3] Pedišić LJ, Matijević B, Perić B. Influence of quenching oils composition on the cooling rate. 1<sup>st</sup> International conference on heat treatment and surface engineering of tools and dies – IFHTSE Pula 2005; Pula, Hrvatska 08.06. – 11.06.2005. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2005.
- [4] Walker J, Halliday D, Resnick R, Wiley J. Fundamentals of Physics. 10nd ed. Canada. Hoboken; 2014.
- [5] Lisčić B, Tenski HM, Canale LCF, Totten GF. Quenching theory and technology. 2nd ed. Boca Raton. CRC Press; 2010.
- [6] Herring DH. Oil Quenching. Herring group, Inc; 2010.
- [7] Ramsden J. Nanotechnology. 1st ed. In: Micro and Nano Technologies. Adrew; 2011., p. 189-197.
- [8] Ray SS. Processing of Polymer-based Nanocomposites. Processing-structure-property-performance relationships. 1st ed. Springer; 2018.
- [9] Aitken RJ, Chaudhry MQ, Boxall AB, Hull M. Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends. Occupational Medicine. 2006;56:300–306. doi: 10.1093/occmed/kql051
- [10] Liew KM, Yan JW, Zhang LW. Mechanical Behaviors of Carbon Nanotubes. Theoretical and Numerical Approaches. 1st ed. Elsevier; 2017., p.1-22
- [11] Wang H, Wang Y, Hu Z, Wang X. Cutting and unzipping multiwalled carbon nanotubes into curved graphene nanosheets and their enhanced supercapacitor performance. Applied materials and interfaces. ACS; 2012;4(12), p. 6827-6834.
- [12] Tanaka K, Iijima S, editors. Carbon Nanotubes and Graphene. 2nd ed. Elsevier; 2014; (9), p. 165-200.
- [13] Luzar A, Schroer W, Valente A, Yamaguchi T, editors. Journal of Molecular Liquids. Elsevier; 2019;285(1):444-484.
- [14] Mamat H. Nanofluids: Thermal Conductivity and Applications. Universiti Sains Malaysia. Engineering Campus. Elsevier; 2019.

- [15] Chen S, Zeng X, Yuan QJ. Effect of carbon nanotube concentration on cooling behaviors of oil-based nanofluids during the immersion quenching. Shanghai Jiaotong Univ. (Sci.); 2017; 22:395. doi: <https://doi.org/10.1007/s12204-017-1852-2>
- [16] Ismail IA, Yusoff MZ, Ismail FB, Gunnasegaran P. Heat Transfer Enhancement with Nanofluids: A Review on Recent Applications and experiments. International Journal of Heat and Technology. 2018;36(4):1350-1361. doi: <https://doi.org/10.18280/ijht.360426>
- [17] INA maziva. Tehnička informacija. [http://www.ina-maziva.hr/UserDocsImages/proizvodi/ina\\_kalenol\\_22\\_32\\_\\_68\\_100\\_95252.pdf](http://www.ina-maziva.hr/UserDocsImages/proizvodi/ina_kalenol_22_32__68_100_95252.pdf), preuzeto 20.04.2019.
- [18] Matijević B, Pedišić Lj, Perić B. The influence of additives on the cooling properties of quenching oils (in Croatian). International conference of materials and tribology MATRIB '04 Vela Luka, 2004; Vela Luka, Hrvatska 23.06-24.06.2004.
- [19] ISO 9950 Industrial quenching oils – Determination of cooling characteristics-Nickel-alloy probe test method, Geneve 1995.
- [20] Sariyerli GS, Sakarya O, Akcadag UY. Comparison tests for the determination of the viscosity values of reference liquids by capillary viscometers and stabinger viscometer SVM 3001. Int. J. Metrol. Qual. Eng. 2018; 9(7).
- [21] Pedišić Lj, Matijević B, Munić J. The influence of quenchant composition on cooling rate. Strojarsvo. 2011; 53(1): 53-61.