

Usporedba sposobnosti ohlađivanja biljnih i mineralnih ulja za gašenje

Stanečić, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:235:709083>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-10**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Josip Stanečić

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević, dipl. ing.

Student:

Josip Stanečić

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvalio bih svojim roditeljima i svojoj djevojci na podršci i strpljenju tijekom studiranja i kod izrade ovog rada.

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću na odličnoj suradnji, stručnim savjetima, prijedlozima i komentarima koji su pridonijeli kvaliteti ovog rada.

Također se zahvaljujem asistentu Josipu Županu mag. ing. na pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada.

Josip Stanečić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Josip Stanečić** Mat. br. : **0035180433**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Usporedba sposobnosti ohlađivanja biljnih i mineralnih ulja za gašenje**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Comparison of cooling rates of vegetable and mineral oils as quenchants**

Opis zadatka:

Pravilnim izborom odgovarajućeg sredstva za gašenje smanjuje se naprezanje ili pojava pukotina i deformacija kod obradaka prilikom kaljenja. Do sada su se uglavnom kao sredstvo za gašenje koristila mineralna ulja različitih kvaliteta. U novije vrijeme, zbog odgovarajućih prednosti, primjenjuju se i biljna ulja kao sredstvo za gašenje. Kako su podaci o sposobnosti ohlađivanja takvih ulja oskudni ili ih uopće nema, ispitivanje takvih ulja i usporedba podataka s mineralnim uljima korisno je za njihovu eventualnu primjenu u toplinskoj obradi.

U radu je potrebno:

- opisati biljna ulja primjenjiva za gašenje prilikom kaljenja čelika,
- opisati metode ispitivanja sposobnosti ohlađivanja sredstava za gašenje,
- u eksperimentalnom dijelu rada odabrati različita biljna i mineralna ulja te provesti ispitivanje sposobnost ohlađivanja te odrediti utjecaj vrste ulja na postignuta svojstva.

Zadatak zadan:

24. rujna 2015.

Rok predaje rada:

26. studenog 2015.

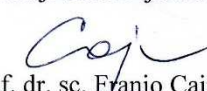
Predvideni datum obrane:

2., 3. i 4. prosinca 2015.

Zadatak zadao:


Prof. dr./sc. Božidar Matijević

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	VII
POPIS OZNAKA	VIII
SAŽETAK.....	X
SUMMARY	XI
1. Uvod.....	1
2. Kaljenje čelika.....	2
3. Općenito o toplinskoj obradbi	3
4. Određivanje brzine gašenja	6
5. Podjela sredstva za gašenje	10
6. Fizikalni procesi u sredstvima za gašenje	13
6.1 Gašenje u solnim kupkama.....	13
6.2 Gašenje u vodi, ulju i vodenim otopinama polimera.....	19
6.2.1 Fizikalni procesi u kapljevitim sredstvima.....	19
6.2.1.1 Leidenfrostov efekt	19
6.2.1.2 Kinematika kvašenja	20
6.2.1.3 Efekt inverzne topivosti polimera u vodi.....	24
6.2.2 Gašenje u vodi	26
6.2.2.1 Gašenje u mirnoj ili cirkulirajućoj vodi	26
6.2.3 Gašenje u ulju.....	26
6.2.3.1 Gašenje u mirnom ili cirkulirajućem ulju	26
6.2.4 Gašenje u dva sredstva	32
6.2.5 Gašenje u vodenim otopinama polimera	33
6.3 Gašenje u stlačenim plinovima.....	43
7. Eksperimentalni dio.....	47
7.1 Oprema korištena pri ispitivanju	49

7.2	Liščić/Petrofer proba	50
7.3	Rezultati eksperimentalnih pokusa snimljenih Liščić/Petrofer probom.....	51
7.4	Rezultati eksperimentalnih pokusa snimljenih Liščić/Petrofer probom s prikazanim karakterističnim kriterijima	69
7.5	Usporedba mineralnog ulja i dva biljna ulja.....	74
7.5.1	Usporedba mineralnog ulja Kalenol 32 i biljnog repičinog ulja pri sobnoj temperaturi u stanju mirovanja.....	74
7.5.2	Usporedba mineralnog ulja Kalenol 32 i biljnog palminog ulja pri sobnoj temperaturi u stanju mirovanja.....	75
7.6	Utjecaj antioksidans aditiva na biljna ulja.....	76
7.6.1	Usporedba palminog ulja bez aditiva i palminog ulja sa aditivom pri sobnoj temperaturi u stanju mirovanja.....	76
7.6.2	Usporedba repičinog ulja bez aditiva i sa aditivom pri sobnoj temperaturi u stanju mirovanja	77
7.7	Simulacija gašenja osovine u CCT dijagramu.....	78
7.8	Rezultati eksperimentalnih pokusa snimljenih ISO 9950 laboratorijskom probom Φ 12,5 mm.....	80
8.	Zaključak.....	82
	Literatura	83

POPIS SLIKA

Slika 1. Dijagram postupka toplinske obrade [4]	4
Slika 2. Utjecaj brzine hlađenja na fazne pretvorbe podeutektoidnog čelika [5]	6
Slika 3. Konstrukcija idealne krivulje gašenja [4]	8
Slika 4. Višestruki utjecaji ostvarene krivulje ohlađivanja na svojstva kaljenog čelika [5].....	8
Slika 5. Solna kupka grijana električnim grijачem [7]	13
Slika 6. Koeficijent prijelaza topline konvekcijom pri ugrijavanju čelika u solnim kupkama [8]	14
Slika 7. Utjecaj a) miješanja i b) sadržaja vode na intenzitet gašenja solne kupke s niskotemperaturnim talištem (175 °C) [10]	18
Slika 8. Gašenje u mirujućoj solnoj kupci bez dodatka vode [12]	18
Slika 9. Stadiji gašenja u sredstvima podložni Leidenfrostovom efektu [13]	19
Slika 10. Prikaz stadija gašenja tijekom kaljenja u ulju [13].....	21
Slika 11. Napredovanje fronta kvašenja na čeličnom valjku [5]	21
Slika 12. Određivanje kinematike kvašenja pomoću termoparova na različitim visinama predmeta [5]	23
Slika 13. Tvrdoa površine i vrijeme kvašenja kao funkcija udaljenosti od donjeg dijela čeličnog valjka* [5].....	23
Slika 14. Utjecaj oksidacije površine na trajanje kvašenja [5]	24
Slika 15. Pojava inverzne topivosti polimera u vodi [13].....	25
Slika 16. Utjecaj oksidacije ulja za gašenje na brzine gašenja [15].....	27
Slika 17. Temperature moguće primjene različitih vrsta ulja za gašenje [11].....	28
Slika 18. Usporedba brzina gašenja mineralnog ulja za gašenje, konvencionalnog ulja za intenzivno gašenje i ulja za gašenje posebnih svojstava [16]	29
Slika 19. Usporedba profila brzina gašenja (a) mineralnog ulja i (b) ulja posebnih svojstava prije i nakon starenja primjenom ispitivanja mjernom sondom <i>Wolfson Engineering</i> [16]	31
Slika 20. Utjecaj sadržaja vode na svijetlo ulje za gašenje [15]	31
Slika 21. Shema sinteze vinil acetata i polivinil acetata u polimer PVA [18].....	34
Slika 22. Krivulje gašenja mirujućih vodenih otopina polimera PVA u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi [18].....	35
Slika 23. Molekularna struktura polimera PAG-a dobivena nesumičnom polimerizacijom oksida etilena i propilena [18].....	35

Slika 24. Shematski prikaz utjecaja (a) koncentracije, (b) temperature i (c) miješanja na karakteristike gašenja vodenih PAG otopina [18].....	36
Slika 25. Utjecaj koncentracije PAG otopina na maksimalnu brzinu gašenja (mjereno <i>Wolfson Engineering Group</i> testom sa sondom od austenitnog nehrđajućeg čelika) [18].....	36
Slika 26. Utjecaj brzine fluida na maksimalnu brzinu gašenja PAG otopina različitih koncentracija pri 30 °C, upotrebom i horizontalnog i vertikalnog toka u odnosu na osi mjerne sonde (<i>Wolfson Engineering Group</i>) [18].....	38
Slika 27. Šest koraka sinteze polimera PVP [18]	39
Slika 28. Natrijev poliakrilat dobiven polimerizacijom natrijeva akrilata (ili hidrolizom poliaktilatskih estera) [18].....	40
Slika 29. Krivulje gašenja PA sredstva za gašenje kao funkcija koncentracije i temperature [18]	40
Slika 30. Gašenje u 15 %-tnim vodenim otopinama polimera pri 30 °C uz miješanje brzinom od 0.5 m/s (tzv. 'standardni uvjeti') [17].....	42
Slika 31. Utjecajni čimbenici na najveću brzinu gašenja i brzinu gašenja pri temperaturi površine obratka 300 °C vodenih otopina polimera PVP, PAG i PA [17]:	42
Slika 32. Koeficijent prijelaza topline inertnog plina (vodik, helij, dušik i argon) kao funkcija tlaka plina, izračunato za slučaj cilindra s poprečnim strujanjem [19]	44
Slika 33. Krivulje gašenja u središtu EN 1.2080 čelika promjera 80 mm i 120 mm, duljine 200mm, gašenog u vodiku i dušiku pri tlaku 5×10^5 Pa [19]	44
Slika 34. Utjecaj vrste plina, vodika i dušika, te tlaka vodika na krivulju gašenja tijekom gašenja serije cilindara (30 mm promjer x 500 mm) [19].....	45
Slika 35. Krivulja hlađenja 4130 čelične cijevi (31.7 mm promjera x 1.6 mm) gašene u ulju, plinu i mirnom zraku (normalizacija) [19].....	46
Slika 36. Oprema za gašenje.....	49
Slika 37. a) Shematski prikaz Liščić/Petrofer probe sa drškom b) Fotografija Liščić/Petrofer probe.....	50
Slika 38. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u ulju Kalenol 32	51
Slika 39. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u ulju Kalenol 32	51
Slika 40. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o vremenu za ulje Kalenol 32.....	52
Slika 41. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o temperaturi za ulje Kalenol 32	52
Slika 42. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za ulje Kalenol 32.....	53

Slika 43. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za ulje Kalenol 32	53
Slika 44. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za ulje Kalenol 32	54
Slika 45. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u repičinom ulju	54
Slika 46. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u repičinom ulju.....	55
Slika 47. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o vremenu za repičino ulje	55
Slika 48. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o temperaturi za repičino ulje.....	56
Slika 49. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za repičino ulje	56
Slika 50. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za repičino ulje.....	57
Slika 51. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za repičino ulje...	57
Slika 52. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u palminom ulju	58
Slika 53. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u palminom ulju.....	58
Slika 54. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o vremenu za palmino ulje	59
Slika 55. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o temperaturi za palmino ulje.....	59
Slika 56. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za palmino ulje	60
Slika 57. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za palmino ulje.....	60
Slika 58. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za palmino ulje...	61
Slika 59. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u repičinom ulju s aditivom.....	61
Slika 60. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u repičinom ulju s aditivom.....	62
Slika 61. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o vremenu za repičino ulje s aditivom.....	62
Slika 62. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o temperaturi za repičino ulje s aditivom ..	63
Slika 63. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za repičino ulje s aditivom.....	63
Slika 64. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za repičino ulje s aditivom	64

Slika 65. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za repičino ulje s aditivom.....	64
Slika 66. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u palminom ulju s aditivom.....	65
Slika 67. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u palminom ulju s aditivom.....	65
Slika 68. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o vremenu za palmino ulje s aditivom.....	66
Slika 69. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o temperaturi za palmino ulje s aditivom..	66
Slika 70. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za palmino ulje s aditivom.....	67
Slika 71. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za palmino ulje s aditivom	67
Slika 72. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za palmino ulje s aditivom.....	68
Slika 73. Temperatura u ovisnosti o vremenu za gašenje u ulju Kalenol 32.....	69
Slika 74. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o vremenu za gašenje u ulju Kalenol 32 ..	70
Slika 75. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi na površini za gašenje u ulju Kalenol 32	70
Slika 76. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za gašenje u ulju Kalenol 32	71
Slika 77. Temperatura u ovisnosti o vremenu za gašenje u repičinom ulju	71
Slika 78. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o vremenu za gašenje u repičinom ulju....	72
Slika 79. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi na površini za gašenje u repičinom ulju	72
Slika 80. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za gašenje u repičinom ulju	73
Slika 81. CCT dijagram čelika 42CrMo4 za ohlađivanje osovine Φ 50 mm u ulju Kalenol 32	78
Slika 82. CCT dijagram čelika 42CrMo4 za ohlađivanje osovine Φ 50 mm u repičinom ulju	78
Slika 83. CCT dijagram čelika 42CrMo4 za ohlađivanje osovine Φ 50 mm u palminom ulju	79
Slika 84. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi za ulje Kalenol 32	80
Slika 85. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi za repičino ulje.....	80
Slika 86. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi za palmino ulje.....	81

POPIS TABLICA

Tablica 1. Prikaz soli i njihova primjena u postupcima toplinske obrade [6]	16
Tablica 2. Fizikalna svojstva soli za gašenje [10]	17
Tablica 3. Fizikalna svojstva solnih kupki tipa AS [11]	17
Tablica 4. Osnovna fizikalna svojstva vodenih otopina polimera [17]	34
Tablica 5. Fizikalna svojstva plinova za gašenje: vodika, helija, dušika i argona [19]	43
Tablica 6. Svojstva mineralnog ulja Kalenol 32	48
Tablica 7. Svojstva biljnih ulja, repičino i palmino ulje	48
Tablica 8. Usporedba mineralnog ulja Kalenol 32 i biljnog repičinog ulja	74
Tablica 9. Usporedba mineralnog ulja Kalenol 32 i biljnog palminog ulja	75
Tablica 10. Usporedba palminog ulja bez aditiva i sa aditivom	76
Tablica 11. Usporedba repičinog ulja bez aditiva i sa aditivom	77
Tablica 12. Usporedba vrijednosti parametara dobivenih Liščić/Petrofer probom i ISO 9950 laboratorijskom probom za sva tri ulja.....	81

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
α	W/(m ² K)	koeficijent prijelaza topline
α_{tr}	mm/mmK	koeficijent toplinskog rastezanja grijanog tijela
α_{max}	W/(m ² K)	maksimalna vrijednost koeficijenta prijelaza topline
λ	W/(mK)	koeficijent toplinske vodljivosti
Φ	W	toplinski tok
ϑ	°C	temperatura
ϑ_A	K	temperatura austenitizacije
ϑ_i	K	temperatura minimalnog trajanja inkubacije
ρ	kg/m ³	gustoća
σ_{topl}	N/mm ²	toplinsko naprezanje
ΔT		temperaturna razlika ruba (površine) i jezgre predmeta
ΔT_{max}		maksimalna razlika temperatura
ΔT_{10}		temperatura između jezgre i točke od 1 mm ispod površine u trenutku desete sekunde nakon uranjanja
ΔT_{100}		temperatura između jezgre i točke od 1 mm ispod površine u trenutku stote sekunde nakon uranjanja
a	m ² /s	toplinska difuznost
A		austenit
A	m ²	površina
A _{c1}	°C	temperatura eutektoidne pretvorbe
A _{c3}	°C	temperaturna pretvorbe austenita
A _p		pothladeni austenit
B		bainit
Bi		Biotov broj
C _p	J/K	toplinski kapacitet
D	m	promjer
E	N/mm ²	modul elastičnosti grijanog tijela
F		ferit
i	A	jakost struje
L	m	duljina
M		martenzit

R	Ω	električni otpor
P		perlit
q	W/m^2	gustoća toplinskog toka
$t_{\alpha \max}$		vrijeme od uranjanja do trenutka kada se postigne α_{\max}
$t_{i \min}$	s	minimalno vrijeme inkubacije pothlađenog austenita
$T_{\alpha \max}$		temperatura kod koje se postiže α_{\max}
T	K	apsolutna temperatura
v_{kg}	$^{\circ}C/s, K/s$	gornja kritična brzina gašenja
v_{kd}	$^{\circ}C/s, K/s$	donja kritična brzina gašenja

SAŽETAK

U radu su opisana mineralna i biljna ulja primjenjiva za gašenje prilikom kaljenja čelika. Opisane su metode ispitivanja sposobnosti ohlađivanja sredstava za gašenje. U eksperimentalnom dijelu rada korišteno je mineralno ulje Kalenol 32 i biljna ulja, palmino i repičino. Provedena su ispitivanja gašenja i određene su karakteristike ohlađivanja spomenutih vrsta ulja primjenom Liščić/Petrofer probe Φ 50 x 200 mm i ISO 9950 laboratorijske probe Φ 12,5 x 60 mm. Provedena je simulacija kaljenja osovine Φ 50 mm izrađene iz čelika 42CrMo4 primjenom računalnog programa Heat Treatment Database 2014. Određen je utjecaj spomenutih vrsta ulja i dodatka aditiva na postignuta svojstva.

Ključne riječi: kaljenje, krivulje gašenja, mineralno ulje, biljna ulja, Liščić/Petrofer proba, ISO 9950 laboratorijska proba.

SUMMARY

Mineral and vegetable oils which are applied for quenching during the hardening of steel are described in the thesis. Testing methods of cooling capability of quenching liquids are described. Mineral oil Kalenol 32 and vegetable oils, palm and rapeseed, are used for experimental part of the thesis. Tests are performed and cooling characteristics of these types of oils are determined using Liščić/Petrofer probe Φ 50 x 200 mm and ISO 9950 laboratory probe Φ 12,5 x 60 mm. Simulations of hardening of a cylinder Φ 50 mm made of steel 42CrMo4 are performed using the computer program Heat Treatment Database 2014. The effect of these types of oils on the achieved properties are defined.

Keywords: hardening, quenching curves, mineral oil, vegetable oils, Liščić/ Petrofer probe, ISO 9950 laboratory probe.

1. Uvod

Česta upotreba i velika važnost kaljivih čelika u strojarstvu temelji se na mogućnosti promjene njegovih mehaničkih, triboloških i ostalih svojstva provedbom toplinske obrade. Pri tome je nužno izabrati odgovarajući režim ugrijavanja, temperaturu i trajanje austenitizacije, zaštitnu atmosferu te sredstvo za gašenje i parametre gašenja. Izborom prikladnog sredstva za gašenje i parametara gašenja cilj je postići nadkrično gašenje u čitavom volumenu obratka, odnosno gašenje uz postizanje najmanje 50 % martenzitne mikrostrukture u jezgri obratka. Navedene uvjete nadkričnog gašenja posebno je teško postići kod čelika zakaljivih u tekućim sredstvima za gašenje s vrelištem nižim od temperature austenitizacije čelika (voda, ulje, vodene otopine polimera) zbog pojave Leidenfrostovog fenomena. Ovaj fenomen značajno utječe na tijek krivulje ohlađivanja, a preko nje na mikrostrukturu i svojstva kaljenog čelika.

Faza gašenja austenitiziranog čelika kritična je za postizanje traženih mehaničkih i triboloških svojstava u kaljenom stanju, ali istodobno u ovoj fazi nastaju i najveća zaostala naprezanja i najveća je opasnost od pojave pukotina. Stoga je izbor odgovarajućeg sredstva za gašenje i metode gašenja značajan korak u pripremi postupka kaljenja čelika. Visokovrijedna ulja za kaljenje moraju imati odlična svojstva otpornosti na oksidaciju i postojanost pri povišenoj temperaturi, niski stupanj stvaranja taloga, što više plamište i prihvatljiva svojstva prijenosa topline. Ulja za kaljenje sastoje se od baznog ulja i različitih vrsta aditiva prema zahtjevima primjene. Kao bazno ulje mogu se primijeniti mineralna ulja, sintetička i prirodna ulja kao i njihove mješavine. Mineralna ulja su u najširoj primjeni zbog bolje stabilnosti u odnosu na prirodna ulja ili zbog niže cijene u odnosu na sintetička ulja. Postoji cijeli niz tvari koje se mogu primijeniti, ali osim radnih svojstava, ekološki i sigurnosni zahtjevi imaju velik utjecaj na izbor sastava ulja za kaljenje. Slijedom općenitog trenda razvitka maziva, mineralna bazna ulja treba zamijeniti baznim uljima iz obnovljivih izvora koja su biorazgradljiva. Promjenom sastava ulja za kaljenje, baznog ulja i aditiva, također se mijenjaju svojstva prijenosa topline.

[1]

2. Kaljenje čelika

Kaljenje je postupak toplinske obradbe čelika koji se sastoji od ugrijavanja čelika u temperaturno područje austenitne mikrostrukture i potom intenzivnog (nadkritičnog) gašenja. Kaljenjem se čelik nastoji zakaliti, tj. postići što višu tvrdoću na površini i prokaliti, tj. postići što jednoličniju tvrdoću po presjeku obratka.

Zakaljivost čelika ovisi o sadržaju ugljika u čeliku (min. 0,35 %) uz ispunjenje i ostala tri uvjeta: mogućnost pretvorbe feritne strukture u austenitnu i obrnuto, ugrijavanje čelika na temperaturu austenitizacije i nadkritično gašenje. Prokaljivost ovisi o kemijskom sastavu čelika (sadržaju ugljika i legiranih elemenata) i veličini austenitnog zrna. Prokaljenost (stanje čelika nakon kaljenja) ovisi o prokaljivosti čelika, obliku i debljini obratka te vrsti sredstva i parametrima gašenja. Za prokaljenje je potrebno postići određenu intenzivnost gašenja koja će omogućiti postizanje martenzitne mikrostrukture ne samo na površini nego i u jezgri obratka.

Austenit je jedina faza iz koje u čeliku može nastati martenzit, te stoga veličina austenitnog zrna, te udio i raspored ugljika otopljenog u austenitu značajno određuju veličinu zrna i mehanička svojstva martenzita (tvrdoću, čvrstoću, žilavost).

Pravilnim izborom odgovarajućeg sredstva za gašenje smanjuje se opasnost od nastajanja napetosti, eventualnih pukotina i deformacija obratka. Cilj vanjskih djelovanja na dinamiku gašenja je postizanje potrebne brzine gašenja čelika uz minimalne deformacije kaljenog obratka.

3. Općenito o toplinskoj obradbi

Čisti metali imaju relativno nisku mehaničku otpornost (npr. čvrstoću) pa se zato rijetko koriste u mehaničkim konstrukcijama. Zbog toga se primjenjuju metalni materijali u obliku legura (slitina) koje, zahvaljujući promjenama mikrostrukture, postižu znatno viša mehanička svojstva. Znatnije povećanje čvrstoće postiže se postupcima toplinske obradbe kojima se bitno mijenja mikrostruktura materijala. Pri tome nastaju i novi mikrostrukturalni oblici različiti od onih u pripadnim ravnotežnim stanjima.

Temeljni parametri postupka toplinske obradbe su:

- temperatura (T),
- vrijeme (trajanje) (t).

Iz ovih osnovnih parametara toplinske obradbe izvodi se parametar:

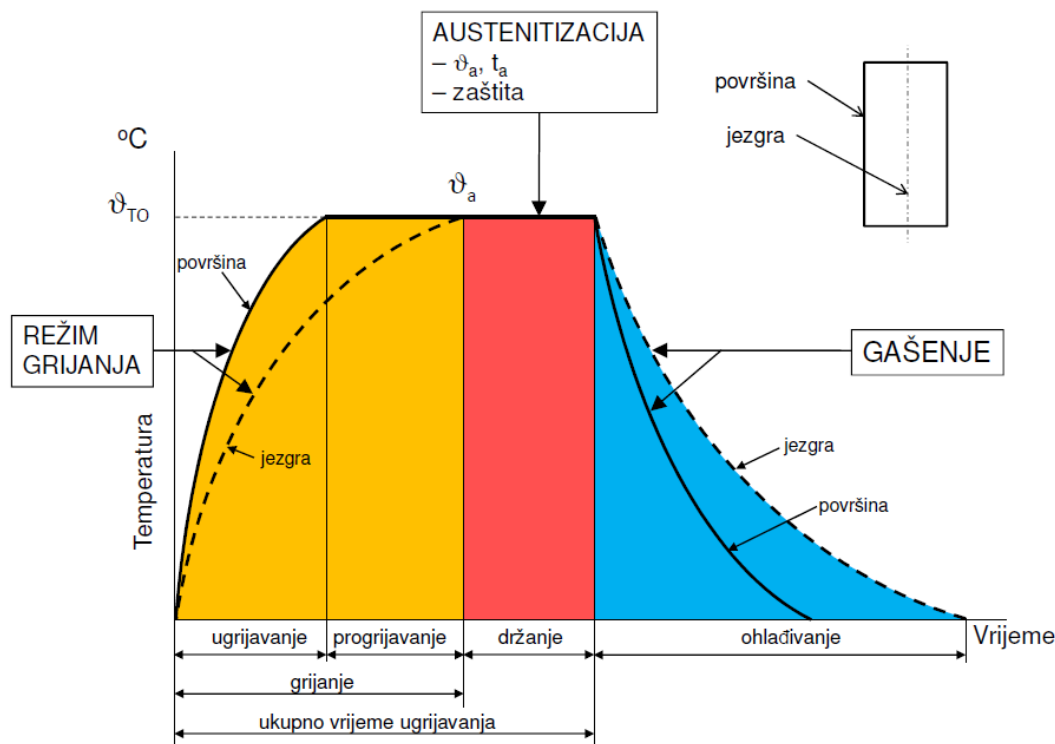
$$\frac{dT}{dt} = v \left(\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}}, \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}, \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{h}} \right)$$

koji se naziva brzinom (ohladaivanja odnosno grijanja). Uz $t_{\text{hl}} \rightarrow \infty$ (tj. uz uvijet $v_{\text{hl}} \rightarrow 0$) u Fe-C legurama omogućuje se u potpunosti difuzija atoma željeza i ugljika. Ako se trajanje ohlađivanja t_{hl} skraćuje sve više tj. ako se povisuje brzina ohlađivanja v_{hl} difuzija je sve nepotpunija, pa čak i u potpunosti izostaje ako v_{hl} prekorači neku graničnu vrijednost.

Fizikalni proces difuzije između ostalog ovisi i o temperaturi i trajanju. [2]

Toplinska obradba metala obuhvaća cijeli niz postupaka zagrijavanja i hlađenja koji se primjenjuju pri izradi različitih alata i drugih dijelova strojeva s ciljem dobivanja željenih mehaničkih svojstava dotičnog predmeta - obratka. Tijekom tih postupaka legura se u krutom stanju podvrgava djelovanju niza temperaturno-vremenskih promjena sa svrhom promjena strukture, a time i promjene svojstava u željenom smislu. [3]

Opći postupak svakog vida toplinske obrade može se opisati dijagramom ovisnosti promjene temperature o vremenu (trajanju). Taj dijagram $\vartheta = f(t)$, prikazan na slici 1, naziva se dijagram postupka.



Slika 1. Dijagram postupka toplinske obrade [4]

Iz dijagrama na slici 1 vidi se da će se u općem slučaju u fazi ugrijavanja uspostaviti temperaturna razlika između površine predmeta i njegove unutrašnjosti tj. jezgre. Ta će razlika biti veća što je veća brzina ugrijavanja, što je veći volumen (masa) grijanog predmeta, što je niži koeficijent toplinske vodljivosti, što je viši koeficijent prijelaza topline itd.

Isto se tako vidi da je proces ugrijavanja u vremenu moguće podijeliti u karakteristične odsječke.

- **Trajanje ugrijavanja** je onaj odsječak vremena u kojem će površina grijanog predmeta (rub) dosegnuti zadanu temperaturu. U tome času jezgra je najčešće niže temperature nego rub odnosno, u posebnom slučaju, te dvije temperature bi mogle biti međusobno približno jednake,

- **trajanje progrijavanja** je onaj odsječak vremena u kojem će unutrašnjost predmeta (jezgra) također dosegnuti zadanu temperaturu, odnosno u kojem će se uspostaviti barem približno temperaturno stanje $\Delta T = T_{pov} - T_{jez} \approx 0$.

Temperaturne razlike u tijeku ugrijavanja su važne, jer o njima neposredno ovise vlastita naprezanja (toplinske napetosti) poznate iz formule:

$$\sigma_{topl} = E \cdot \alpha_{tr} \cdot \Delta T$$

gdje su:

σ_{topl} , N/mm² ... toplinsko naprezanje,

$E = f(\vartheta)$, N/mm² ... modul elastičnosti grijanog tijela,

α_{tr} , mm/mmK, (tj. K⁻¹) ... koeficijent toplinskog rastezanja [$\alpha = f(\vartheta)$] grijanog tijela,

$\Delta T = K$ (ili °C) ... temperaturna razlika ruba (površine) i jezgre predmeta.

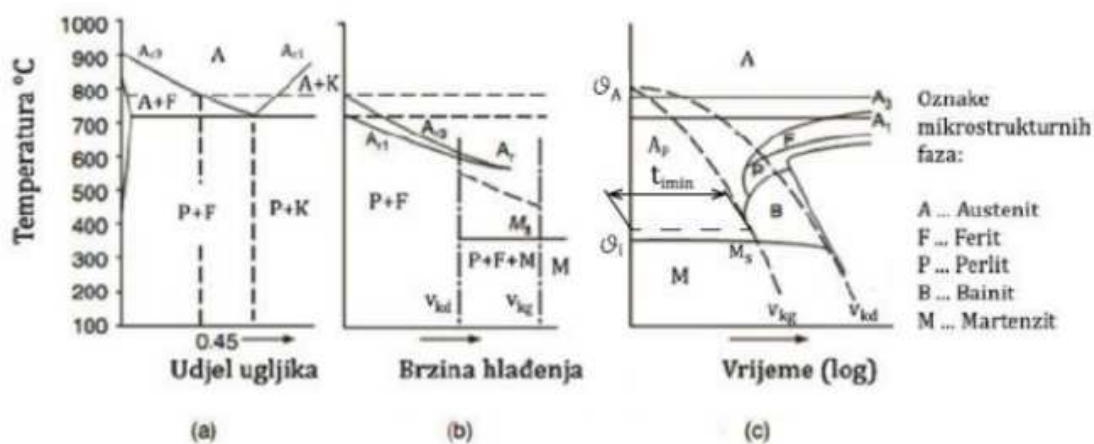
- **Trajanje držanja** je onaj odsječak vremena koji je potreban za željenu homogenizaciju strukture (npr. za otapanje željenog udjela karbida, nitrída, nečistoća itd.). Ovo trajanje držanja ovisi o vrsti operacije toplinske obradbe, o sastavu ohlađivane legure, a dobrim dijelom i o temperaturi peći, sklonosti legure prema pogrubljenju zrna itd.

- **Trajanje ohlađivanja** ovisi o izabranom sredstvu za hlađenje, a taj izbor ovisi i o vrsti legure (sastavu) i o željenoj strukturnoj promjeni.

Svi ovi odsječci su jako važni za uspješno izvođenje cijelog postupka toplinske obradbe. Osnovna razlika u kinetici pretvorbe (transformacije) pri ugrijavanju prema kinetici pri ohlađivanju je u činjenici da se u prvom slučaju radi o pojavama uz povišenje intenzivnosti difuzije, dok se u drugom slučaju radi o sniženju njezine intenzivnosti čak i tako daleko, da će dovoljno visoke intenzivnosti ohlađivanja potpuno eliminirati odvijanje difuzije, tj. dovesti do bezdifuzijskih transformacija (tzv. preklopnih transformacija). [3]

4. Određivanje brzine gašenja

Na primjeru podutektoidnog ugljičnog čelika s 0.45% ugljika, C45E, mogu se prikazati fazne pretvorbe uobičajene za kaljivi konstrukcijski čelik nastale uz različite brzine hlađenja. Razmotrit će se dva krajnja slučaja, vrlo sporo i vrlo brzo hlađenje. Polazna mikrostruktura čelika u oba slučaja je austenit, u opisanom primjeru, homogeniziran ugrijavanjem na temperaturu 850 °C (slika 2a) . Vrlo sporim hlađenjem (slika 2a) (na A_{c3} temperaturi 785 °C) iz austenita se počinje izlučivati ferit. Na temperaturi $A_{c1} = 723$ °C se austenit koji se nije pretvorio u ferit, pretvara u perlit. Daljnjim hlađenjem do sobne temperature ferit i perlit ostaju u nepromijenjenom omjeru u metastabilnoj ravnoteži. Povećanjem brzine hlađenja dolazi do snižavanja graničnih temperatura A_{c3} i A_{c1} pri čemu se temperatura A_{c3} snižava brže pa time i temperaturno područje Fe-C u kojem se izlučuje ferit postaje sve uže. Austenit u ovom metastabilnom stanju naziva se pothlađeni austenit. Pri određenoj brzini gašenja temperature A_{c3} i A_{c1} se spajaju u jednu temperaturu A_r , čime je volumni udio ferita potpuno nestao, a volumni udio perlita se povećao (slika 2b). Ukoliko se brzina gašenja i dalje povećava, doseže se donja kritična brzina gašenja (v_{kd}). Ohlađivanje pothlađenog austenita donjom kritičnom brzinom gašenja smanjuje difuziju ugljika iz austenitnih zrna i te uz feritno-perlitnu mikrostrukturu nastaje mikrostrukturna faza bainit. Daljnje povećanje brzine ohlađivanja do iznosa gornje kritične brzine gašenja (v_{kg}) praktički zaustavlja difuzijske pretvorbe austenita i na temperaturi M_s započinje bezdifuzijska pretvorba pothlađenog austenita u martenzit (slika 2c). Martenzitna mikrostruktura posjeduje najveću vlačnu čvrstoću, granicu razvlačenja i tvrdoću koju čelik određenog kemijskog sastava može postići.



Slika 2. Utjecaj brzine hlađenja na fazne pretvorbe podutektoidnog čelika [5]

Gornja kritična brzina gašenja je ona najmanja brzina ohlađivanja kod koje iz pothlađenog austenita nastaje potpuno martenzitna mikrostruktura, a uobičajeno se računa prema izrazu [4]:

$$v_{kg} = \frac{\vartheta_A - \vartheta_i}{t_{i\ min}}, \text{ K/s}$$

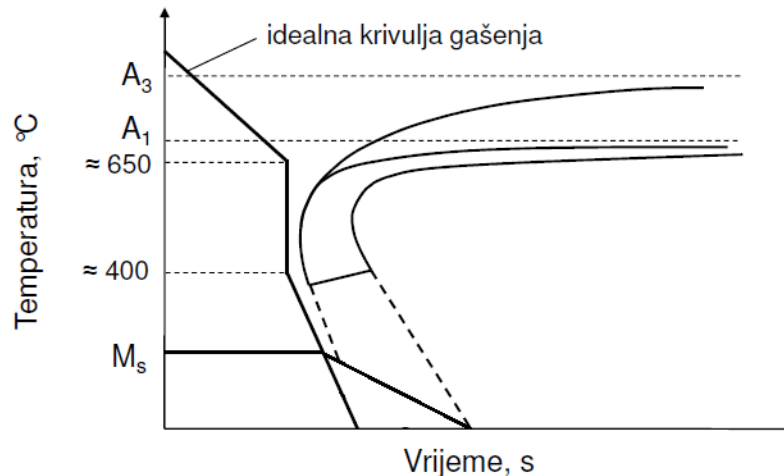
gdje su:

ϑ_A – temperatura austenitizacije [K]

ϑ_i – temperatura inkubacije [K]

$t_{i\ min}$ – minimalno vrijeme inkubacije pothlađenog austenita [s]

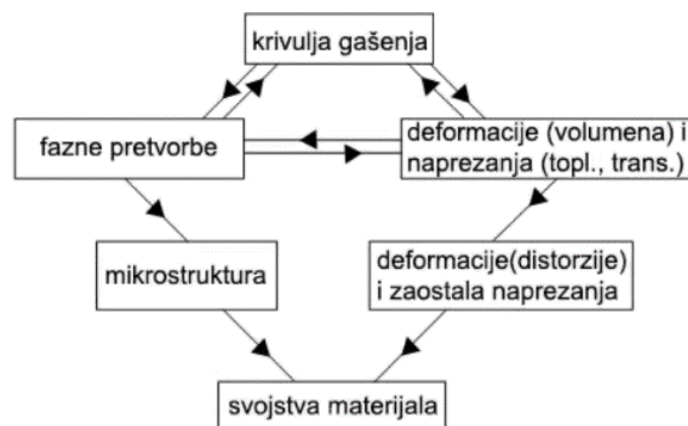
Na visokim temperaturama, oko temperature A_1 , poželjno je sporije ohlađivanje čelika, kako bi se smanjila opasnost od pojave velikih temperaturnih gradijenata po presjeku obradka i time velikih toplinskih naprezanja. Na visokim temperaturama čelik je u stanju snižene granice tečenja i povišene duktilnosti pogodne za nastanak plastičnih deformacija i pukotina. Snižanjem temperature pothlađenog austenita u temperaturno područje minimalnog vremena inkubacije, prema kontinuiranom TTT dijagramu (slika 2c) nužno je postići vrlo brzo ohlađivanje i time omogućiti bezdifuzijsku martenzitnu pretvorbu, bez pojave perlita ili bainita. Brzim pothlađivanjem austenita do temperature M_s ostvareni su uvjeti za vremenski neovisnu martenzitnu pretvorbu, čija kinetika ovisi samo o temperaturi pothlađenja austenita ispod M_s temperature, ali ne i o brzini gašenja. Brzina gašenja čelika u temperaturnom području između temperature početka M_s i završetka martenzitne pretvorbe M_f bi trebala biti manja od nadkritične brzine gašenja, tim više što je obradak debljeg poprečnog presjeka i čelik osjetljiviji na pukotine. U području martenzitne pretvorbe uz već postojeća toplinska naprezanja neizbježno nastaju transformacijska naprezanja, kao posljedica stvaranja martenzita i povećanja specifičnog volumena kaljenog čelika. Stoga je, u području oko i ispod M_s temperature uvijek preporučljivo smanjiti brzinu gašenja i postići što manje iznose toplinskih naprezanja. Opisana kinetika ohlađivanja sa zahtjevima na tijek krivulje gašenja može se prikazati tzv. idealnom krivuljom gašenja (slika 3).



Slika 3. Konstrukcija idealne krivulje gašenja [4]

Idealna krivulja gašenja može se konstruirati za svaki kaljivi čelik na temelju njegovog kontinuiranog TTT dijagrama. Iz tijeka idealne krivulje gašenja mogu se očitati karakteristične temperature i vremena gašenja u kojima treba promijeniti brzinu hlađenja. Iz tijeka gornje kritične krivulje gašenja određuje se brzina gašenja v_{kg} koju je preporučljivo ostvariti u temperaturnom intervalu između 650 do 400 °C, odnosno nužno na temperaturi ϑ_i , gdje je vrijeme inkubacije pothlađenog austenita minimalno.

Tijek krivulja hlađenja u konkretnom čeličnom obratku u pravilu se razlikuje od idealne i gornje kritične krivulje gašenja zbog niza utjecajnih čimbenika (oblik i geometrija obratka, toplinska svojstva čelika, koeficijent prijelaza topline, vrsta sredstva za gašenje, parametri gašenja itd.). Utjecaj tijeka i dinamike gašenja na mikrostrukturu i svojstva kaljenog čelika shematski je prikazan na slici 4.



Slika 4. Višestruki utjecaji ostvarene krivulje ohlađivanja na svojstva kaljenog čelika [5]

Kao što je već napomenuto brzo gašenje čelika ne rezultira samo željenim mehaničkim svojstvima već i toplinskim i transformacijskim naprezanjima kao nuspojavom. Ta naprezanja uzrokuju promjene dimenzija i oblika, a mogu dovesti do loma obratka. Slika 4 prikazuje povezanost i međusobne utjecaje brzine gašenja, mikrostrukture i unutarnjih naprezanja. Brzina gašenja utječe na fazne transformacije čelika, a istovremeno se zbog mikrostrukturnih promjena javlja latentna toplina koja utječe na krivulju gašenja. Fazne transformacije austenita tijekom hlađenja uzrokuju povećanje volumena. Istovremeno čelik lokalno kontrahira smanjenjem temperature. Kao posljedica lokalne promjene temperature i mikrostrukture nastaju nejednolike promjene volumena u obratku koje uzrokuju toplinska i transformacijska naprezanja. Stvorena naprezanja utječu na tijek faznih transformacija i povećanje volumena. Iz povezanosti različitih pojava pri gašenju proizlazi potreba za optimizacijom krivulje ohlađivanja i potreba za djelovanjem vanjske pobude na dinamiku ohlađivanja jer na sobnoj temperaturi sve ove pojave rezultiraju određenim svojstvima materijala [5].

5. Podjela sredstva za gašenje

Idealnu krivulju gašenja (slika 3) s najmanjim zaostalim naprezanjima i s minimalnim deformacijama teško je postići radi mnogobrojnih čimbenika koji utječu na proces gašenja. Njih se može podijeliti u sljedeće tri skupine:

- 1) čimbenici porijeklom od obratka:
 - a) toplinska difuznost,
 - b) promjer obratka,
 - c) hrapavost površine,
 - d) oksidiranost površine.
- 2) Čimbenici porijeklom od sredstava za gašenje:
 - a) vrsta sredstva za gašenje,
 - b) fizikalni fenomeni u sredstvu,
 - c) dodaci fluidu,
 - d) stupanj miješanja,
 - e) temperatura kupke.
- 3) Čimbenici porijeklom od tehnike gašenja.

Osim zahtijeva za postizanjem krivulja hlađenja što bližih idealnoj krivulji gašenja na sredstva za gašenje postavlja se još niz zahtijeva koji s mogu podijeliti u nekoliko skupina:

1. tehnološki zahtjevi:
 - a) $v_{hl} > v_{kg}$,
 - b) krivulja što sličnija idealnoj,
 - c) stabilnost u tijeku rada (raspad polimera, degradacija ulja),
 - d) maksimalna brzina hlađenja,
 - e) koeficijent prijenosa topline,
 - f) maksimalna topivost polimera (što širi raspon),
 - g) plamtište,
 - h) isparavanje,
 - i) sposobnost uklanjanja nakon gašenja.

2. Fizikalni zahtjevi:
 - a) viskoznost,
 - b) jednolično kvašenje hladene površine,
 - c) specifični toplinski kapacitet,
 - d) gustoća,
 - e) topivost (polimera u vodi, miješanje ulja s vodom).
3. Ekonomski zahtjevi:
 - a) cijena.
4. Ekološki zahtjevi:
 - a) neotrovnost,
 - b) nezapaljivost.
5. Dodatni zahtjevi:
 - a) raspoloživost (nabavljivost).

S obzirom da svako sredstvo za gašenje ima svoj temperaturni interval upotrebe, a kako bi se pokrilo čitavo područje krivulja gašenja (i hlađenja u širem smislu), upotrebljavaju se različita sredstva.

Osnovna podjela navedenih sredstava za gašenje je prema stvaranju parnog omotača na početku uranjanja vrućeg obratka (tzv. Leidenfrostovom fenomenu). Prema tom kriteriju se sredstva za gašenje u toplinskoj obradi uobičajeno dijele na slijedeće tri skupine:

- 1) sredstva s vrelištem ispod temperature austenitizacije čelika (sredstva podložna Leidenfrostovom fenomenu):
 - a) voda,
 - b) vodene otopine anorganskih ili organskih tvari (npr. otopine polimera),
 - c) ulje za kaljenje,
 - d) emulzije (otopine ulja i vode).
- 2) Sredstva s vrelištem iznad temperature austenitizacije čelika (sredstva koja ne podliježu Leidenfrostovom fenomenu):
 - a) rastaljene soli,
 - b) rastaljeni metal.

3) Tehnički plinovi i vakuum (sredstva koje ne podliježu Leidenfrostovom fenomenu):

- a) zrak (mirni, komprimirani),
- b) inertni plinovi (dušik, helij, argon),
- c) fluidizirane čestice.

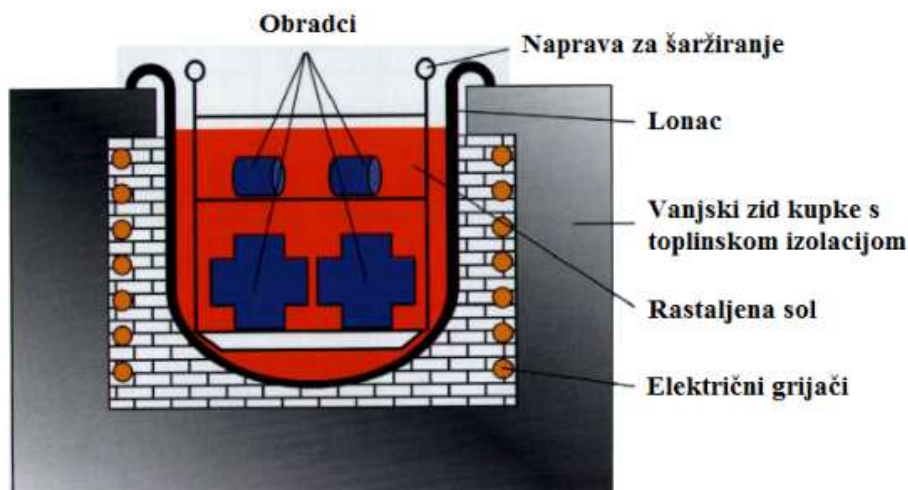
Prema normi ISO 6743-14, ulja i slični proizvodi koji se primjenjuju u procesu kaljenja metala podijeljeni su u slijedećih šest grupa:

- H ulja,
- A voda i otopine polimera, emulzije,
- S rastaljene soli,
- G plinovi,
- F fluidizirane kupke,
- K druga sredstva za gašenje.

6. Fizikalni procesi u sredstvima za gašenje

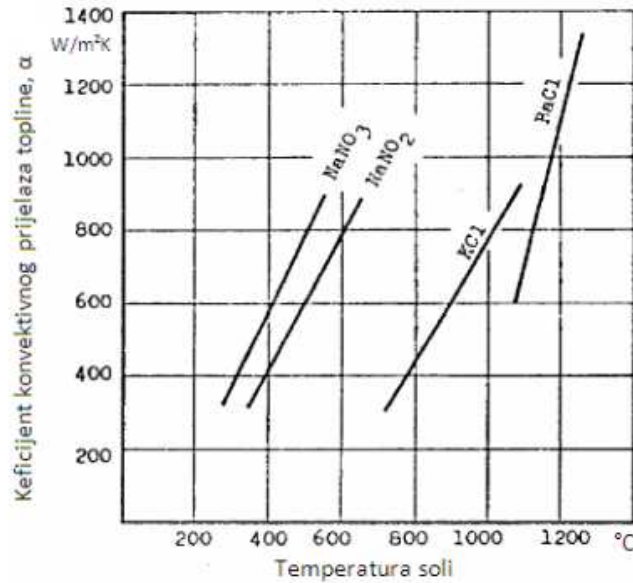
6.1 Gašenje u solnim kupkama

Solne su kupke širokog područja primjene zbog radnih temperatura od 150 °C do 1300 °C. Solne kupke se primjenjuju za popuštanje, žarenje, austenitizaciju, gašenje, izotermičko poboljšavanje, itd. Kako bi se navedeni postupci mogli provesti ključnu ulogu ima sastav solnih kupki. U tablici 1 prikazane su neke vrste soli i mogućnosti njihove primjene u postupcima toplinske obrade [6]. U današnjoj su primjeni solne kupke grijane plamenom, električnim grijačima ili elektrootporno. Na slici 5 prikazana je solna kupka grijana električnim grijačima.



Slika 5. Solna kupka grijana električnim grijačem [7]

Rastaljene soli uobičajeno su potpuno rastavljene na katione i anione. Termički su vrlo stabilne imaju nizak tlak parne faze te odličnu toplinsku i električnu vodljivost. Odvođenje topline je brzo i jednolično što rezultira i vrlo malim deformacijama. Imaju nisku viskoznost, ali visoku sposobnost otapanja. Sposobnost otapanja plinova je također dobra i povećava se s porastom temperature, a neke rastaljene soli dobro rastvaraju čak i metale. Važnost solnih kupki ističe se u slučajevima kada ne postoji niti jedno drugo otapalo za određenu tvar npr. za ionske hidride, nitrade ili karbide, okside ili sulfide. Preduvjet za uspješno provođenje procesa toplinske obrade je da obradak ne mijenja kemijski sastav. Oksidacija, korozija i otapanje površine obratka također se moraju izbjeći kao i neprihvatljiva difuzija legiranih elemenata iz obratka. Na slici 6 prikazan je koeficijent prijelaza topline konvekcijom u ovisnosti o temperaturi solil.



Slika 6. Koeficijent prijelaza topline konvekcijom pri ugrijavanju čelika u solnim kupkama [8]

Prednosti primjene solnih kupki tipa AS u odnosu na gašenje u ulju [9]:

- radne temperature solnih kupki su od 150 °C do 595 °C,
- solne kupke se mogu koristiti za procese gašenja s diskontinuiranom promjenom brzine hlađenja,
- promjenom radne temperature, miješanjem i dodavanjem vode može se značajno utjecati na intenzitet gašenja. Dodavanjem male količine vode u solne kupke značajno se povećava intenzitet gašenja (slika 6). Uobičajeno je da pri radnoj temperaturi od 150 °C do 290 °C udio vode iznosi 0,5 do 2 %,
- veća je proizvodnost zbog intenzivnog prijelaza topline i bržeg postizanja ujednačenosti temperature po presjeku,
- zbog odlične temperaturne i kemijske stabilnosti dodavanje soli je potrebno samo uslijed gubitaka soli iznesene na obradcima,
- nezapaljivost,
- lako se ispiru vodom, i mogu se čak i ponovo koristiti čime se smanjuju operativni troškovi (hlapljenjem spomenute vode soli se prenose u metalne kontejnere gdje se zamrzava u blokove u kojima se i stavlja u kupku kad je potrebno).

Izborom soli s najnižom mogućom temperaturom taljenja postižu se određene prednosti [9]:

- osigurava se fleksibilnost promjene intenziteta gašenja jednostavnom promjenom radne temperature kupke,
- ista se solna kupka može upotrijebiti za visoko-temperaturne kao i za nisko-temperaturne procese, uključujući popuštanje,
- gubici iznošenja soli iz kupke mogu biti prihvatljivo mali jer se kapljevita sol stigne ocijediti nakon vađenja šarže iz kupke.

Solne kupke za gašenje su po kemijskom sastavu alkalni kloridi, hidroksidni karbonati ili cijanidi (tablica 1). Fizikalna svojstva solnih kupki za gašenje prikazana su u tablici 2.

Tablica 1. Prikaz soli i njihova primjena u postupcima toplinske obrade [6]

Područje primjene	Kemijski sastav solne kupke		Značajke/dodaci/komentar
Kaljenje i žarenje	Alkalni kloridi,	KCl/NaCl	Aditivi za snižavanje tališta. NaCN/KCN za sprečavanje dekarbonizacije. Specijalni aditivi za prevenciju oksidacije.
	zemni alkalni klorid,	BaCl ₂ /CaCl ₂	
	alkalni karbonati,	Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	
	alkalni hidroksidi	NaOH/KOH	
Karburiiranje i karbonitriranje	Alkalni karbonati, alkalni kloridi,	Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	Cijanidi kao nadomjestak ugljiku za pougljičenje kupke, BaCl ₂ ili SrCl ₂ pozitivno djeluje na aktiviranje kupke. Cijanid je izvor dušika u procesu karbonitriranja.
	barijevi kloridi,	KCl/NaCl	
	alkalni cijanidi,	BaCl ₂	
	alkalni cijanati	NaCN/KCN	
		NaOCN/KOCN	
Nitrokarburiranje i nitriranje	Alkalni karbonati,	Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	Cijanid je izvor dušika u procesu karbonitriranja.
	alkalni cijanidi	NaOCN/KOCN	
Žarenje brzoreznih čelika	Barijevi kloridi	BaCl ₂	Zaštita od oksidacije i korozije.
Martempering	Alkalni nitridi,	NaNO ₃ , KNO ₃	Karbonati, oksidacijski aditivi. Voda za podešavanje efekta gašenja.
	natrijevi nitridi,	NaNO ₂	
	alkalni hidroksidi	NaOH/KOH	
Soli za žarenje aluminijskih legura (sadržaj Mg do 10 %)	Alkalni nitridi,	NaNO ₃ , KNO ₃	Proces bez vlage i sa antrikorozijskim svojstvima.
	natrijevi nitridi	NaNO ₂	
Soli za obradu aluminija	Alkalni kloridi	KCl/NaCl/LiCl	Deoksidirajuća sredstva, stvaranje antikatijskih slojeva.
Soli za toplinsko-kemijsku obradu	Alkalni nitridi,	NaNO ₃ , KNO ₃	Dodaci oksidacijskih sredstava.
	alkalni hidroksidi	NaOH/KOH	

Tablica 2. Fizikalna svojstva soli za gašenje [10]

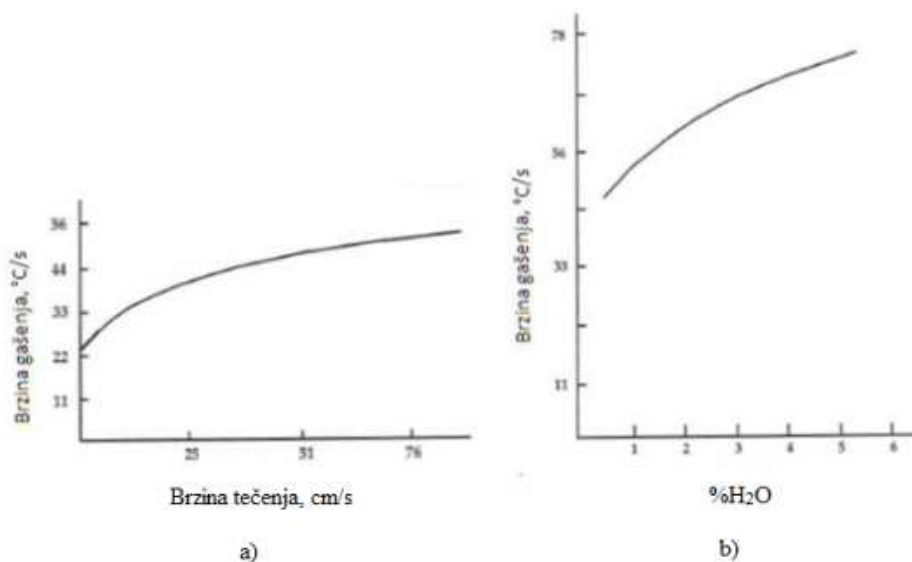
Svojstvo	Vrijednost
Specifična gustoća	1.84 – 1.92 kg/m ³
Specifični toplinski kapacitet	0.35 – 0.40 J/kgK
Toplinska vodljivost	0.571 W/mK
Koeficijent prijelaza topline	4.5 – 16.5 kW/m ² K
Iznašanje soli iz kupke	50 – 100 g/m ²

Primjena alkalnih (lužnatih) solnih kupki određena je njihovim talištem i njihovom najnižom radnom temperaturom. Maksimalna radna temperatura ovih kupki je 550 °C (odnosno 600 °C pri upotrebi posuda od čelika otpornih oksidaciji). Pri većim radnim temperaturama rapidno raste toplinsko raspadanje soli. Svojstva soli ovise o tome sadrže li nitrade. Lužnate soli bez nitrada (poput AS 200 koja ima najnižu temperaturu primjene 240 °C) pogodne su za provedbu izotermičkog poboljšavanja (postupak AUSTEMPERING). Sol AS 135 također se može upotrijebiti u istu svrhu, ali se najčešće primjenjuje za gašenje u solnoj kupci pougljičavanih ili austenitiziranih dijelova (postupak MARQUENCHING). Brzina gašenja solnih kupki tipa AS smanjuje se onečišćenjem solima iz kupki za austenitizaciju ili pougljičenje. Međutim, sposobnost gašenja kupki tipa AS može biti poboljšana dodavanjem vode u količini do 2 %. Solne kupke alkalnih klorida su eutektičke smjese klorida kalcija, barija, natrija i kalija. Dvije najčešće upotrebljavane alkalne soli imaju tališta na 455 °C i 495 °C, a radna su im područja od 495 °C do 675 °C te 540 °C do 705 °C. I ovdje sol s nižim talištem ima značajnu prednost nad onom višeg tališta. Ove soli imaju specifičnu gustoću od 2,24 do 2,40 kg/m³ i specifični toplinski kapacitet od oko 0,27 J/kgK. Alatni i brzorezni čelici gase se u temperaturnom pojasu od 460 do 560 °C u GS 405 solnim kupkama. U tablici 3 prikaza su fizikalna svojstva solnih kupki tipa AS.

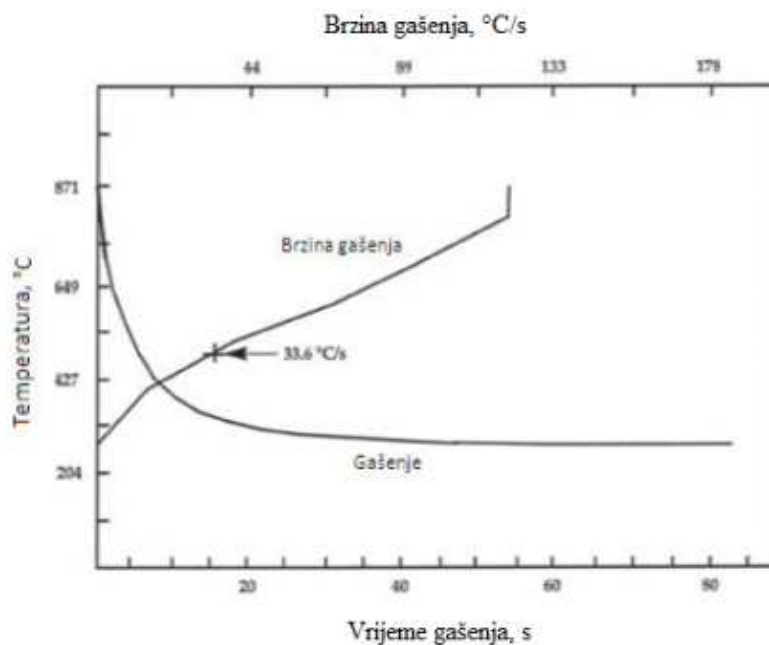
Tablica 3. Fizikalna svojstva solnih kupki tipa AS [11]

Oznaka	Talište	Radna temperatura	Primjena
AS 135	140 °C	160 – 550 °C	MARQUENCHING, pretvorba u bainit, popuštanje.
AS 200	230 °C	240 – 550 °C	Pretvorba u bainit, popuštanje.
AS 405	430 °C	440 – 700 °C	Gašenje brzoreznih i alatnih čelika, popuštanje.

Na slici 7 prikazani su utjecaji miješanja i prisutnosti vode na intenzitet gašenja solne kupke s niskotemperaturnim talištem. Na slici 8 prikazano je gašenje u mirujućoj solnoj kupci bez dodatka vode.



Slika 7. Utjecaj a) miješanja i b) sadržaja vode na intenzitet gašenja solne kupke s niskotemperaturnim talištem (175 °C) [10]



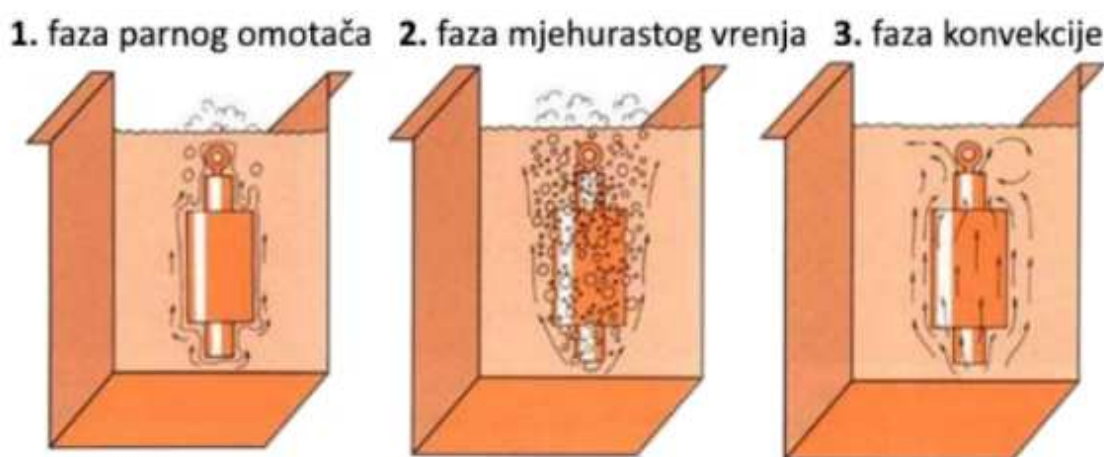
Slika 8. Gašenje u mirujućoj solnoj kupci bez dodatka vode [12]

6.2 Gašenje u vodi, ulju i vodenim otopinama polimera

6.2.1 Fizikalni procesi u kapljevitim sredstvima

6.2.1.1 Leidenfrostov efekt

Tekuća sredstva za gašenje (isparive kapljevine: ulja za kaljenje, voda, vodene otopine polimera, nanofluidi na bazi vode ili ulja) podložna su Leidenfrostovom efektu, koji u značajnoj mjeri određuje tijek krivulje gašenja. Leidenfrostov efekt se sastoji u pojavi najmanje tri različita stadija (faze) hlađenja nakon uranjanja vrućeg obradka u sredstvo za gašenje: faza parnog omotača, faza mjehurastog vrenja i faza konvekcije (slika 9). Navedena tri stadija gašenja uobičajeno se pojavljuju tijekom gašenja u kapljevitim sredstvima kojima je temperatura vrelišta niža od temperature austenitizacije obradka.



Slika 9. Stadiji gašenja u sredstvima podložni Leidenfrostovom efektu [13]

U prvoj fazi hlađenja oko obradka formira se parni omotač. Hlađenje je relativno sporo, a prijelaz topline odvija se zračenjem i provođenjem kroz parni omotač. Faza parnog omotača je posebno problematična jer uzrokuje znatno usporenje ohlađivanja. Zbog toga je u početku gašenja temperatura površine obradka znatno viša od temperature sredstva za gašenje što uzrokuje formiranje stabilnog parnog omotača (filma) oko obradka. Film ima svojstvo izolatora što naravno uzrokuje navedeno usporenje hlađenja. Zbog takvog usporenog hlađenja moguće je da u obradku nastane nepredviđena mikrostruktura. Temperatura iznad koje je prisutan stabilan parni omotač zove se Leidenfrostova temperatura [5].

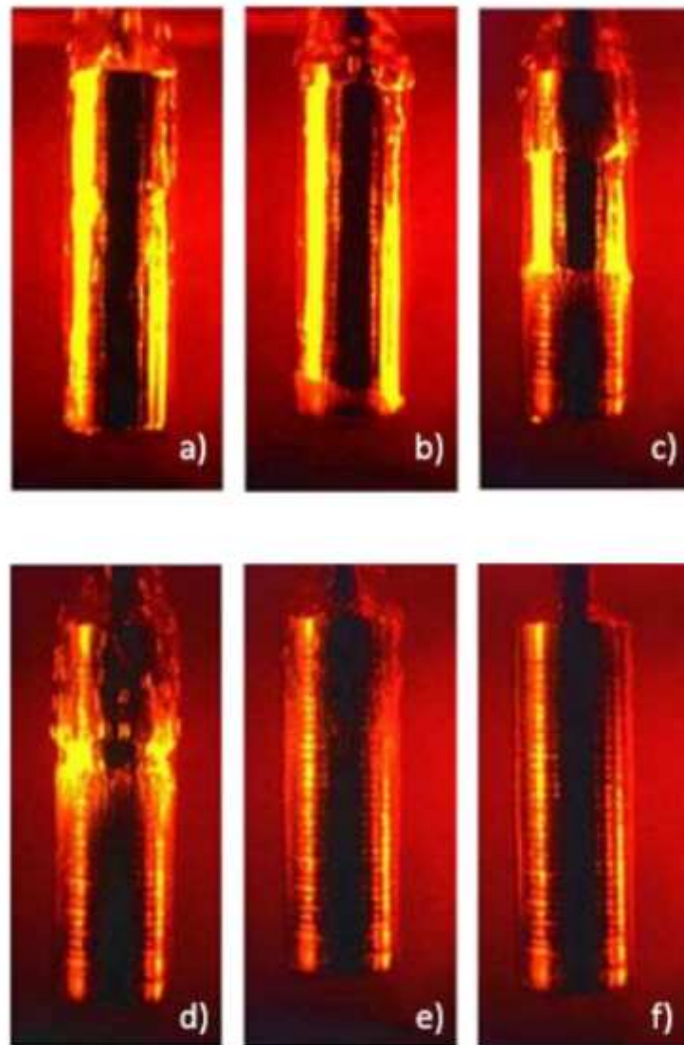
U drugoj fazi parni omotač se raspada, a sredstvo za gašenje dolazi u dodir s vrućom površinom obradka što rezultira mjehurastim vrenjem i intenzivnim odvođenjem topline.

U trećoj fazi mjehurasto vrenje prestaje, a toplina se konvekcijom sporo odvodi u sredstvo.

6.2.1.2 Kinematika kvašenja

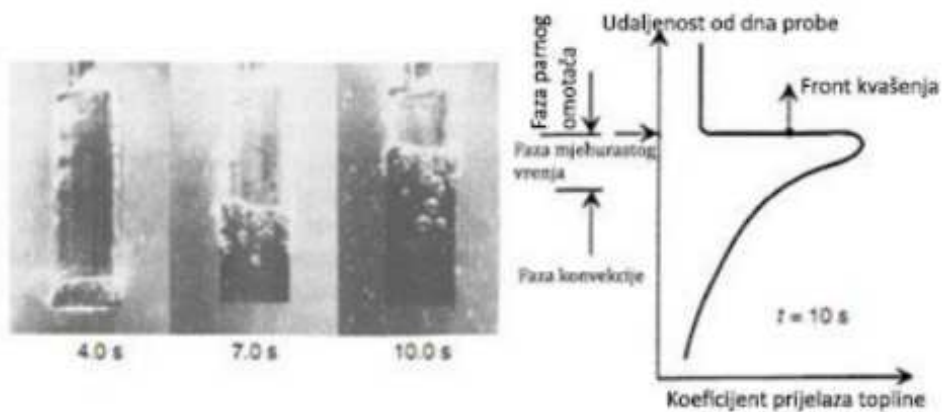
Pri gašenju uranjanjem u bazen sa sredstvom podložnom Leidenfrostovom efektu faze gašenja se pojavljuju istodobno na različitim dijelovima površine obratka (slika 10). Pri tome na dinamiku ohlađivanja obratka, odnosno temperaturu probe, najznačajniji utjecaj ima gibanje granice između faze parnog omotača i mjehurastog vrenja, tzv. fronta kvašenja. Front kvašenja kreće se od dna bazena ili kupke za gašenje prema vrhu. Ovo znači da će na obradku u isto vrijeme biti prisutno vrlo sporo ohlađivanje (parni omotač) i vrlo brzo ohlađivanje (mjehurasto vrenje) što upućuje na nastanak naprezanja i deformacije unutar obradka. Na slici 10 vidljivi su slijedeći trenuci gašenja tijekom kaljenja u ulju:

- a) trenutak uranjanja i parni omotač oko obradka (prva faza),
- b) nakon 5 s na rubovima obradka počinje mjehurasto vrenje (druga faza),
- c) nakon 10 s front kvašenja napreduje prema vrhu obradka,
- d) nakon 15 s prisutni su parni omotač, mjehurasto vrenje i konvekcija,
- e) nakon 30 s faza konvekcije (treća faza),
- f) nakon 60 s završetak faze konvekcije.



Slika 10. Prikaz stadija gašenja tijekom kaljenja u ulju [13]

Analiza pojave i napredovanja fronta kvašenja prikazana je na slici 11, uz kvalitativni prikaz promjene koeficijenta prijelaza topline po kvašenoj površini temperaturne probe.



Slika 11. Napredovanje fronta kvašenja na čeličnom valjku [5]

Pomoću slike 11 i izraza (1), (2), (3) i (4) jasnija je veza između različitih stadija kvašenja i temperaturne raspodjele u gašenom tijelu. Koeficijent prijelaza topline s tijela na rashladno sredstvo matematički je opisan izrazom [14]:

$$a = \frac{\Phi}{A(T_1 - T_2)}, \quad \left[\frac{W}{m^2 K} \right] \quad (1)$$

gdje je Φ toplinski tok u W, A površina u m^2 , T_1 temperatura tijela i T_2 temperatura sredstva u K. Fourierovim zakonom dana je veza između toplinskog toka i raspodjele temperature u tijelu [14]:

$$\Phi = -\lambda \frac{dT}{dn} A, \quad [W] \quad (2)$$

gdje je λ toplinska provodnost u W/(m K), a n oznaka za koordinatu o kojoj ovisi temperatura. Vremenski temperaturni gradijent u krutom tijelu bez unutrašnjih toplinskih izvora je [5]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\delta^2 T}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 T}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 T}{\delta z^2} \right) \quad (3)$$

gdje je t vrijeme u s, a toplinska difuznost u m^2/s , a x , y i z su lokalne koordinate. Prema izrazu (3) raspodjela temperatura u tijelu ne ovisi samo o lokalnim temperaturnim gradijentima već i o toplinskoj difuznosti :

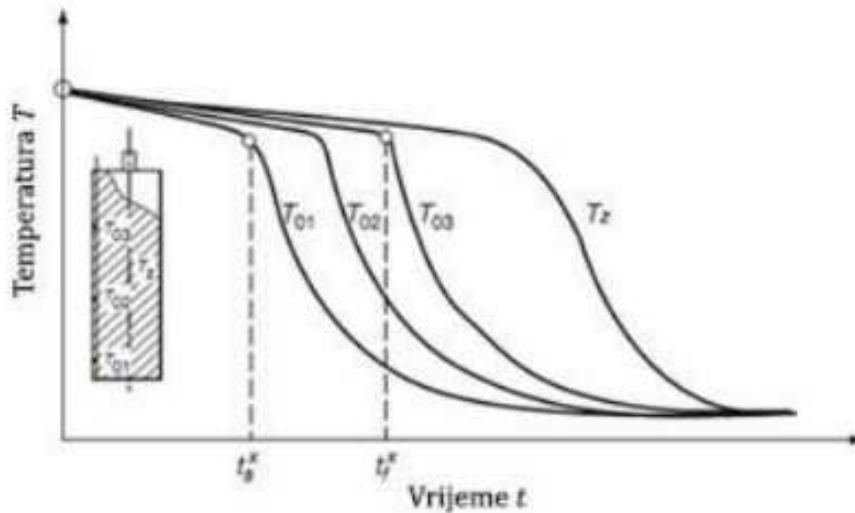
$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p}, \quad \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (4)$$

Vremenski interval istovremene prisutnosti stadija parnog omotača i mjehurastog vrenja treba biti što manji, dakle brzina napredovanja fronta kvašenja mora biti velika. Na navedeno se može znatno utjecati sljedećim parametrima [5]:

1. vrstom rashladnog sredstva (temperatura vrelišta, viskoznost, specifični toplinski kapacitet, površinska napetost),
2. dodacima u sredstvo (i promjenom koncentracije istih),
3. temperaturom i brzinom miješanja sredstva,
4. toplinskim karakteristikama obradka,
5. hrapavošću i stanjem površine obradka,

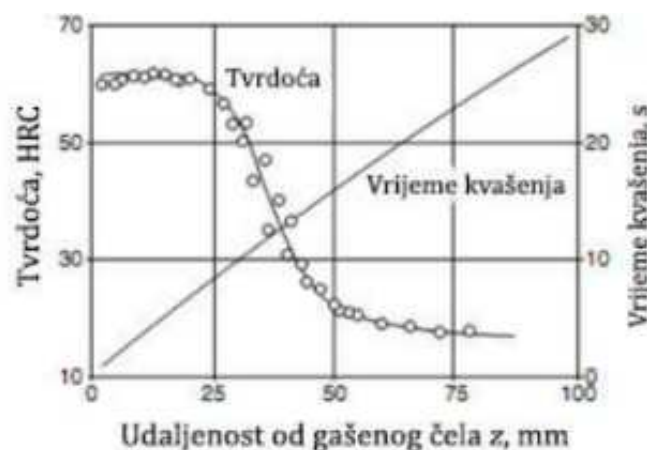
6. geometrijom obradka.

Zbog postojanja određene brzine napredovanja fronta kvašenja dijelovi na različitim visinama na površini predmeta postižu istu temperaturu u različitom vremenu, slično kao što je slučaj s površinom i jezgrom gdje je isto prisutno kašnjenje zbog toplinske vodljivosti materijala (slika 12).



Slika 12. Određivanje kinematike kvašenja pomoću termoparova na različitim visinama predmeta [5]

Za očekivati je da će sporo kvašenje rezultirati razlikama u tvrdoći po visini predmeta, dok će brzo kvašenje dati jednoličnu tvrdoću, minimizirati deformacije i vjerojatnost loma. Utjecaj vremena kvašenja na tvrdoću površine s obzirom na visinu čeličnog valjka prikazan je na slici 13.

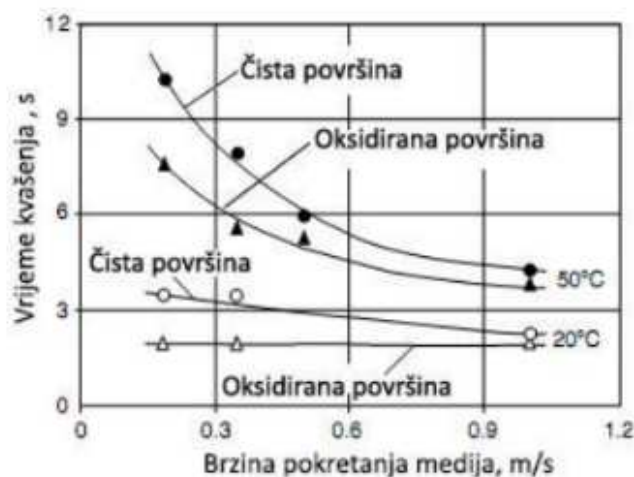


Slika 13. Tvrdoća površine i vrijeme kvašenja kao funkcija udaljenosti od donjeg dijela čeličnog valjka* [5]

(*čelik C45E, promjer 25 mm , duljina 100 mm , gašen s 850 °C na 30 °C, brzina gašenja 0,5m/s)

Brže kvašenje može se postići na primjer dodacima polimera u vodi te drugim metodama od kojih su neke ukratko opisane dalje u tekstu. Nastoji se ostvariti gašenje prikazano shematski na slici 3 gdje je prikazana idealna krivulja gašenja.

Površinska hrapavost i oksidiranaost površine probe ili obradka također značajno utječe na tijek hlađenja. Oksidni slojevi stvaraju površinsku hrapavost i imaju manju toplinsku vodljivost. Na slici 14 je prikazano vrijeme kvašenja austenitnog čelika ($\phi 15$ mm x 45 mm) koji je ugrijan u peći sa zaštitnom atmosferom (spriječena oksidacija) i žaren u oksidirajućoj atmosferi 20 sati na 820 °C (oksidirana površina) [5]. Očito je da čestice oksida na površini destabiliziraju parni omotač, pogotovo pri višim temperaturama sredstva i blažem gibanju.



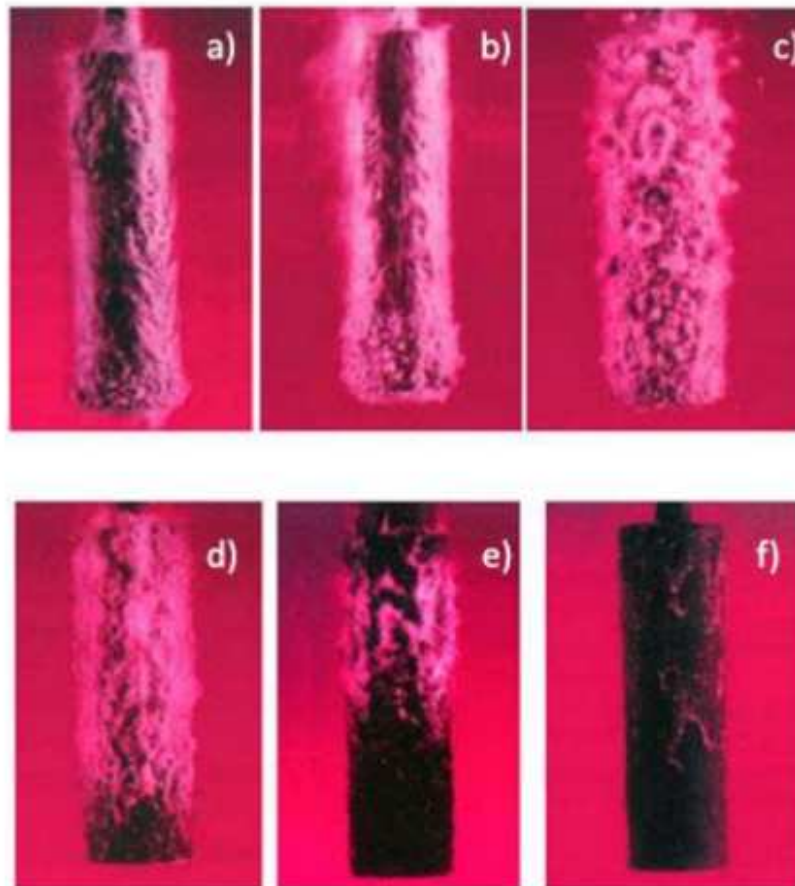
Slika 14. Utjecaj oksidacije površine na trajanje kvašenja [5]

6.2.1.3 Efekt inverzne topivosti polimera u vodi

Kod uporabe polimera pojavljuje se i dodatan efekt inverzne topivosti polimera u vodi kad se temperatura otopine snizi do određene temperature (oko 85 °C). Dakle odmah nakon uranjanja obradka u otopinu polimer koji je bio otopljen u vodi izlučuje se oko obradka i stabilizira parni omotač. To usporava hlađenje jer se produljuje faza parnog omotača, ali prednost je što jako ubrzava napredovanje fronta kvašenja, i tako istovremena prisutnost dvije različite faze ne traje dugo. Dodavanjem različitih količina polimera u vodu dobiva se određena mogućnost upravljanja krivuljom hlađenja, smanjuje se intenzitet hlađenja u odnosu na samu vodu pa su i manje deformacije nakon kaljenja. Na slici 15 prikazano je:

- u trenutku uranjanja stvara se tanak film polimera na površini obradka,
- nakon 15 sekundi polimerni film se aktivira,

- c) nakon 25 sekundi na cijeloj površini javlja se mjehurasto vrenje,
- d) nakon 35 sekundi mjehurasto vrenje prestaje i faza konvekcije započinje,
- e) nakon 60 sekundi polimer se (ponovo) počinje otapati u otopini,
- f) nakon 75 sekundi polimerni sloj je potpuno nestao i toplina se odvodi konvekcijom.



Slika 15. Pojava inverzne topivosti polimera u vodi [13]

6.2.2 Gašenje u vodi

6.2.2.1 Gašenje u mirnoj ili cirkulirajućoj vodi

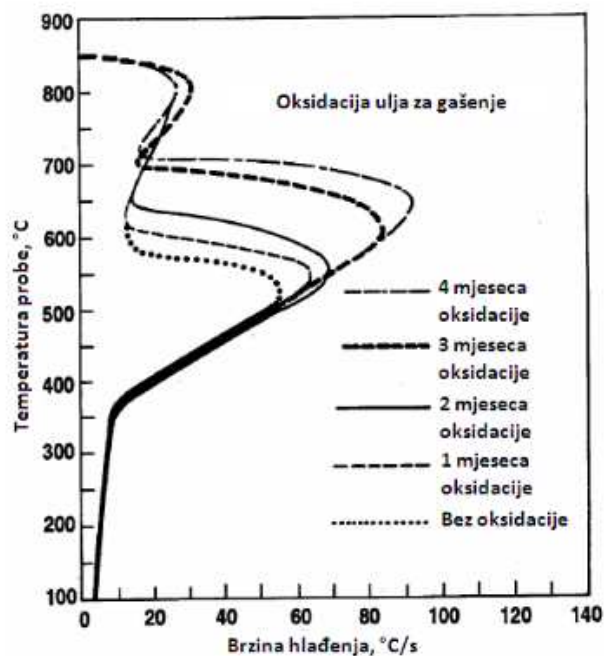
Voda je vjerojatno najkorištenije sredstvo za gašenje, a radi toplinskog kapaciteta i najučinkovitiji. Međutim, iznad temperature od oko 50 °C učinkovitost vode kao sredstva za gašenje pada. Povećanjem temperature dolazi do stvaranja parnog omotača na površini gašenog obratka koji djeluju poput izolatora. Da bi se to smanjilo treba voditi računa o dovoljnom miješanju vode kako bi se u kontakt s površinom obratka uvijek dovodila hladnija voda. To je naročito važno kod šupljih obradaka gdje se voda teško dovodi u šupljine, provrte ili rupe, a gdje postoji realna opasnost pojave parnog omotača koja vodi k nastajanju pukotina. Kako bi se povećala učinkovitost gašenja koristi se gašenje uz intenzivno strujanje vode, gašenje prskanjem i gašenje u slanoj vodi. Za gašenje u vodi smanjenim intenzitetom hlađenja voda se ugrijava pa su u bazenu za gašenje potrebni izmjenjivači topline. Izmjenjivači topline također su nužni za hlađenje vode (i ostalih kapljevih sredstava) u bazenu nakon gašenja.

6.2.3 Gašenje u ulju

6.2.3.1 Gašenje u mirnom ili cirkulirajućem ulju

Gašenje u ulju značajno je sporije od onoga u vodi pa je zato pogodno za čelike s gornjim kritičnim brzinama gašenja $v_{kg} < 100$ s. Kao sredstvo za gašenje koriste se mineralna ulja sa širokim rasponom indeksa viskoznosti. Tipična postrojenja za gašenje u ulju imaju i sustave za pripremu ulja uobičajenim zagrijavanjem na 50 °C prije gašenja. Zagrijavanje je poželjno jer je pri sobnoj temperaturi cirkulacija i miješanje ulja teško, a ako se postupak gašenja odvija u hladnom ulju (engl. "slack quenching") postoji velika vjerojatnost pojave pukotina na obradcima i izbijanja požara u kupci. Kako bi se ulje ohladilo prolazi kroz izmjenjivač topline hlađen vodom. To je mjesto potrebno redovito nadzirati i pravilno održavati jer bi curenje vode u ulje za gašenje uzrokovalo jaka isparavanja koja predstavljaju rizik od požara. Curenje ulja u vodu izmjenjivača imalo bi za posljedicu stvaranje uljnog filma unutar izmjenjivača te na taj način drastično smanjenje učinkovitosti hlađenja. Treba paziti na odnos volumena i toplinskog kapaciteta postrojenja za gašenje u ulju te mase i oblik kaljenog dijela, a i masa komada određuje količinu topline koja će se predati ulju. Pošto je plamtiste ulja pri temperaturi oko 175 °C, prevelik bi komad mogao prouzročiti požar. Gašenjem u ulju se u odnosu na gašenje u vodi postižu manje dimenzijske deformacije i smanjuje se opasnost nastanka pukotina, ali nelegirani čelici i čelici kaljivi u vodi postižu lošija mehanička svojstva

jer nisu u potpunosti zakaljeni. Potencijalni ekološki problem vezan uz gašenje u ulju pojavljuje se u postupku popuštanja zbog dima koji nastaje zapaljenjem ulja zaostalog nakon gašenja. Hlapiva sredstva poput ulja mogu prouzročiti i produljenje faze parnog omotača te pomaknuti početak mjehurastog vrenja. Ta neujednačenost odvođenja topline s površine obratka može rezultirati neujednačenom tvrdoćom (lokalna područja smanjene tvrdoće) i neželjenom raspodjelom naprezanja koja vodi ka pojavi pukotina i deformacija. Na slici 16 prikazana je temperatura probe u ovisnosti o brzini hlađenja za ulja različitih vremena oksidacije.



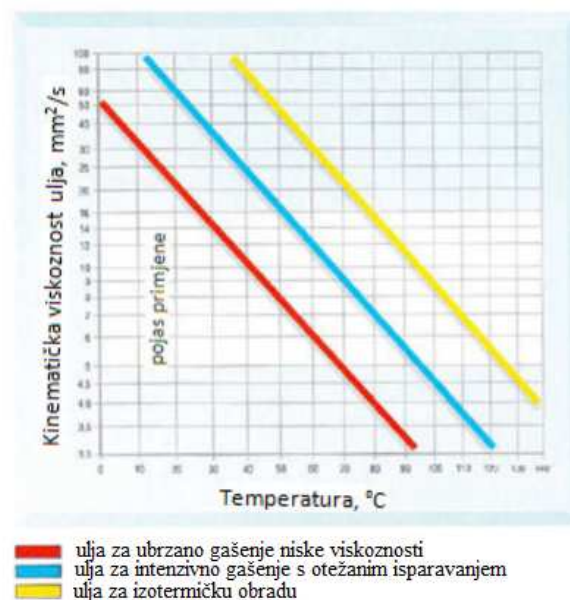
Slika 16. Utjecaj oksidacije ulja za gašenje na brzine gašenja [15]

Postoji mnogo ulja za gašenje. Svakim danom razvijaju se neka nova s ciljem postizanja što boljih konačnih svojstava obradka.

Vrste ulja za gašenje:

- biljna ulja:
 - a) repićino,
 - b) suncokretovo,
 - c) laneno.
- Sintetska ulja:
 - a) svijetla ulja za gašenje,
 - b) ulja za intenzivno gašenje,
 - c) ulja za izotermičko gašenje,
 - d) biorazgradiva ulja,
 - e) lako-ispiriva ulja,
 - f) ulja za gašenje u vakuumu.

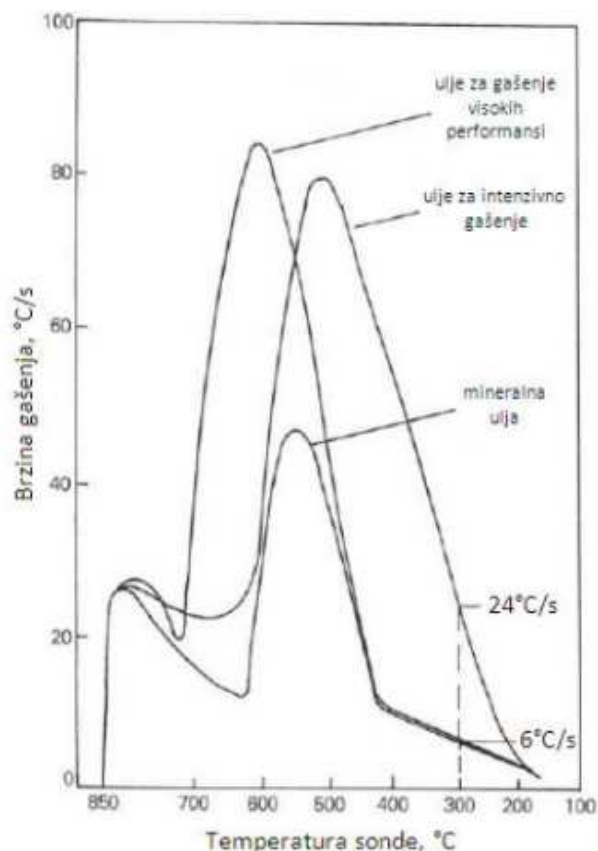
Na slici 17 prikazan je temperaturni interval nekoliko uobičajenih vrsta ulja za gašenje prema kriteriju što niže kinematičke viskoznosti.



Slika 17. Temperature moguće primjene različitih vrsta ulja za gašenje [11]

Ulja za intenzivno gašenje imaju vrlo kratko trajanje faze parnog omotača i u tom su pogledu u prednosti pred većinom ostalih ulja za gašenje. Ovo je svojstvo važno zbog osiguravanja jednoličnog hlađenja čitave površine obratka čime se smanjuju zaostala naprezanja i deformacije. Do nedavno su se za poboljšanje svojstava gašenja u ulju mogla

koristiti samo ulja niske viskoznosti poput ulja za izotermičku obradu s poboljšanim svojstvima hlađenja. Ulja za ubrzano gašenje niskog viskoziteta prvenstveno se koriste kod kaljenja ugljičnih čelika i izotermičkog poboljšavanja legiranih čelika (npr. ulja komercijalnih naziva "ISOMAX", "FASTQUENCH"). Njihovom primjenom postiže se dobra prokaljenost čak i na velikim obradcima. Tipične primjene ove vrste ulja su kod kaljenja vijaka i matica visoke vlačne čvrstoće, pločica, ručnog alata, te kod toplinskih obrada valjanih šipki i profila. Ulja za intenzivno gašenje s otežanim isparivanjem su ulja specijalno razvijena za upotrebu u zabrtvljenim pećima za gašenje (npr. ulje "ISORAPID"). Ova ulja također se koriste kod kontinuiranih peći gdje se velika količina, obično malih, dijelova istovremeno uranja u uljnu kupku pa treba onemogućiti stvaranje dugotrajnog parnog omotača. Na slici 18 prikazana je brzina gašenja u ovisnosti o temperaturi sonde.



Slika 18. Usporedba brzina gašenja mineralnog ulja za gašenje, konvencionalnog ulja za intenzivno gašenje i ulja za gašenje posebnih svojstava [16]

Ulja za izotermičku obradu (HOT QUENCHING OILS) spadaju u sintetska ulja za gašenje. Upotrebom prve generacije ovih ulja ostvarivala su se svojstva sporog hlađenja i slabe otpornosti oksidaciji pa je zato njihova primjena bila vrlo ograničena. Poboljšanjem u području brzine gašenja, kontrole deformacija i produljenja vijeka trajanja došlo se do značajno kvalitetnijih i primjenjivijih ulja za gašenje koja osiguravaju optimalnu tvrdoću i najniže deformacije. To se postiže vrlo kratkim trajanjem faze parnog omotača i malom brzinom gašenja za stvaranja martenzita (ulje "MARQUENCH 722" ili ulje "MARQUENCH 729"). Neke vrste ovih ulja (poput ulja "MARQUENCH 875" i "MARQUENCH 325") proizvedena su u cilju postizanja maksimalnog mogućeg prokaljenja, dok neka pokazuju izuzetno dobra svojstva pri visokim temperaturama (npr. ulje "MARQUENCH 3500") [11].

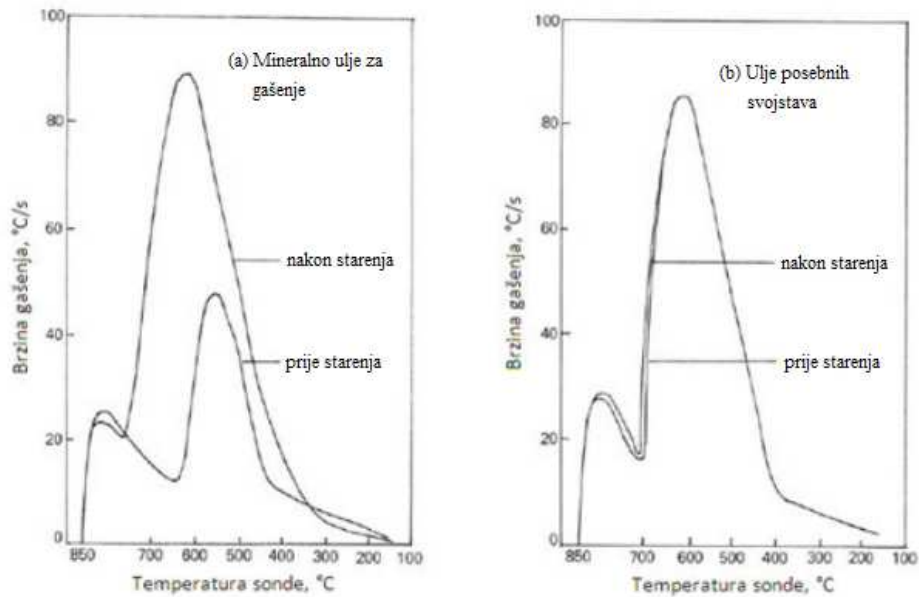
Ulja za gašenje u vakuumu sintetska su ulja za gašenje na koja se postavljaju sljedeći uvjeti:

- povišena otpornost na hlapljenje,
- mala apsorpcija plinova,
- brzo odplinjavanje,
- vrlo visok stupanj čistoće ulja.

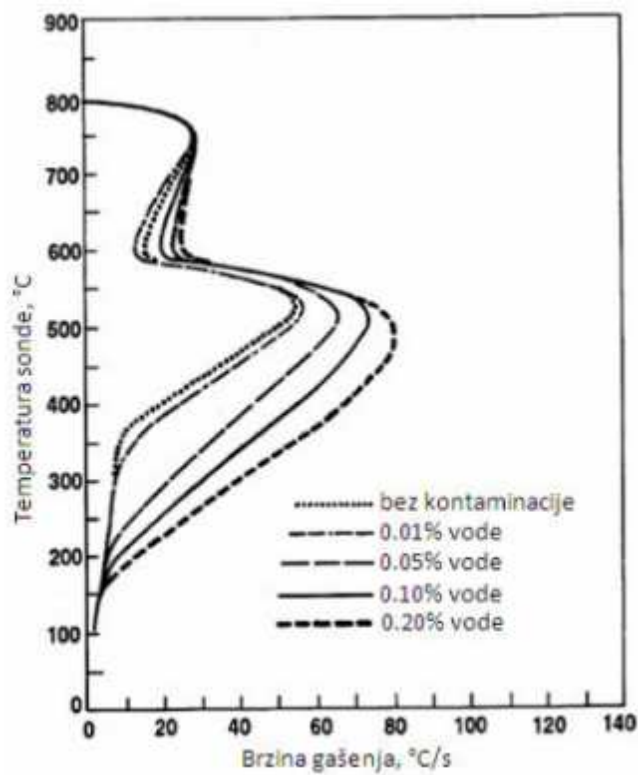
Ova je vrsta ulja razvijana u suradnji s proizvođačima vakuumskih peći. Neka ulja (npr. ulje "VACUQUENCH B 244") osiguravaju veliku brzinu hlađenja pa su pogodna za gašenje pougljičenih dijelova, gašenje u cilju postizanja što veće tvrdoće, itd. Druga (npr. ulje "VACUQUENCH 605") osiguravaju niska naprezanja i male deformacije, a upotrebljavaju se za gašenje čelika za ležajeve, alatnih čelika i brzoreznih čelika [11].

Svijetla ulja za gašenje (engl. "normal speed quenching oils") su ulja kod kojih brzina gašenja ovisi isključivo o viskoznosti. Kako im viskoznost raste, brzine hlađenja su sve manje (npr. ulje "ISODUR"). Ova ulja se koriste za otvrdnjavanje i popuštanje velikih komada legiranih čelika, gašenje šipki i otvrdnjavanje alatnog čelika [11].

Sva opisana ulja za gašenje podložna su promjeni svojstava tijekom upotrebe, tzv. "starenju ulja". Na slici 19 su prikazane krivulje hlađenja dvaju ulja (mineralnog ulja i ulja posebnih svojstava) na početku upotrebe (novo ulje) i nakon više mjeseci upotrebe. U ulje posebnih svojstava dodani su dodaci za usporenje starenja i degradacije, pa krivulja hlađenja ovog ulja ostaje gotovo nepromijenjena. Na slici 20 prikazan je utjecaj unošenja vode u svjetlo ulje za gašenje (npr. vlagom iz zraka). Prisutnost vode u ulju značajno mijenja krivulju gašenja.



Slika 19. Usporedba profila brzina gašenja (a) mineralnog ulja i (b) ulja posebnih svojstava prije i nakon starenja primjenom ispitivanja mjernom sondom *Wolfson Engineering* [16]



Slika 20. Utjecaj sadržaja vode na svijetlo ulje za gašenje [15]

Lako-ispiriva ulja za gašenje sintetska su ulja koja sadržavaju specijalne površinski aktivne tvari (radikali ili tenzidi) kako bi se osiguralo lako ispiranje uljnog sloja vodom ili lagano uklanjanje ostataka ulja narednim procesom. Tu spada npr. ulje "ISOMAX 166E" [11].

Biorazgradiva ulja (ulja bez mineralnih sastojaka) su ulja na bazi sintetičkih i/ili prirodnih sirovina. Uz izraženu "ekološki prihvatljiviji" etiketu neki od ovih proizvoda imaju izrazito visoku točku zapaljenja i otpornost hlapljenju, unatoč niskoj viskoznosti, veću od sredstava za gašenje baziranih na mineralnom ulju. Ova su ulja (npr. ulje "SYNTHERM") pogodna za velike brzine hlađenja, veće od onih u uljima razvijenim na temelju mineralnih ulja. Jednostavno se uklanjaju vodom [11].

6.2.4 Gašenje u dva sredstva

Ova se tehnika gašenja koristi pri obradcima granično prevelikima za postrojenje za gašenje u ulju. Tada se komad prvo jedno kratko vrijeme (možda 2 do 3 minute) gasi u vodi, a zatim još u austenitnom stanju brzo prebacuje u bazen s uljem. Na taj se način učinkovito i sigurno smanjuje početna temperatura obratka, a zatim postupak dovršava gašenjem u ulju. Rizik prijenosa vode s obratkom, iz bazena s vodom u bazen s uljem, je zanemariv radi visoke temperature austenitizacije, no, svakako bazeni vode i ulja moraju biti međusobno blizu kako bi cijeli postupak gašenja uspio. Ulja za intenzivno gašenje mogu u velikoj mjeri biti zamijenjena polimernim emulzijama.

Prednosti gašenja obradaka u dva sredstva jesu slijedeće:

1. smanjeni rizik izbijanja požara,
2. fleksibilnost u upotrebi – regulacijom koncentracije, temperature i stupnja miješanja moguće je postići širok interval brzina gašenja,
3. niža cijena – gledano prema jediničnom volumenu cijena polimera je viša od one ulja, ali s obzirom da se on razrjeđuje u vodi cijena dobivenog sredstva za gašenje je bitno manja,
4. čišći okoliš – čišća i sigurnija radna okolina s običnom vodenom parom bez štetnog dima iz ulja,
5. smanjeni radni troškovi – nepotrebno odmašćivanje komada za daljnju toplinsku obradu (popuštanje) i manje premije osiguranja radi smanjenog rizika izbijanja požara.

6.2.5 Gašenje u vodenim otopinama polimera

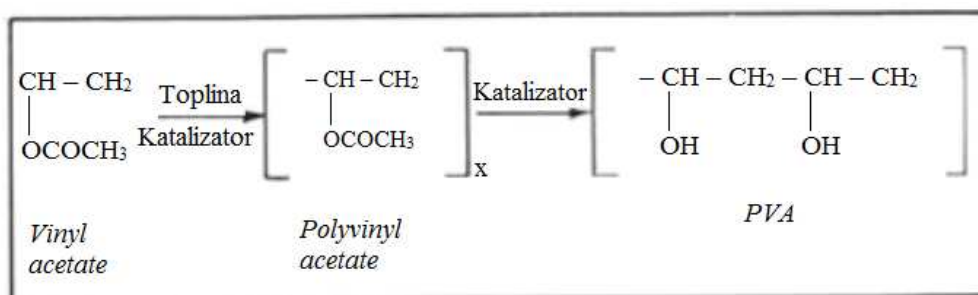
Kod ove vrste gašenja upotrebljavaju se otopine specijalnih polimernih sastojaka s vodom. Samim efektom gašenja može se upravljati izborom polimera i promjenom njegove koncentracije u vodenoj otopini. Općenito, gašenjem u vodenim otopinama polimera postiže se sporije gašenje od direktnog gašenja vodom, a brže od gašenja u ulju. Prekomjerno sredstvo za gašenje po potrebi se može isprati s obratka prije popuštanja, no, u pravilu se pri popuštanju stvara malo dima, ponekad čak i ništa. Velika se pažnja mora posvetiti pri gašenju šupljih dijelova s visokim udjelima ugljika ako nije moguće osigurati prostrujavanje sredstva za gašenje duž cijele površine provrta, naročito na samom početku gašenja. Miješanje fluida gibanjem obratka obično nije dovoljno radi pojave mjestimičnog intenzivnog gašenja vodom, u području provrta, koje vodi nastanku pukotina. Kao i kod bazena za gašenje u ulju, potrebni su izmjenjivači topline radi hlađenja vodene polimerne otopine. Njeno razblaživanje vodom važno je samo u terminima održavanja potrebne koncentracije polimera, a ta se jednostavna operacija treba održavati redovito. Treba spomenuti da ne postoji opasnost od zapaljenja ovog sredstva za gašenje. Vodena otopina polimera je kao vrsta sredstva za gašenje poželjna u toplinskim obradama u kojima čelik i/ili složenost obratka zahtijevaju gašenje slabijim intenzitetom od gašenja u vodi, a ipak većim od gašenja u ulju. Primjena vodenih otopina polimera također je nužna kod površinskog kaljenja kad se zbog opasnosti od požara ne smije upotrijebiti ulje za kaljenje (npr. u postupcima indukcijskog ili plamenog kaljenja). Potrebna koncentracija polimera u otopini ovisi o primjeni i preporukama proizvođača, a uobičajeno se kreće u rasponu od 15 do 20 %. Koncentracija od 17 % koristi se za gašenje vratila od legiranog čelika s udjelom ugljika do 0,45 %. Neki izvođači toplinskih obrada za gašenje čelika, koji se uobičajeno gasi u vodi, koriste otopine s niskom koncentracijom polimera (oko 5 %). Vodene otopine polimera uobičajeno se dijele prema vrsti polimera na slijedeće grupe (tablica 4):

- polivinil alkohola (en. "polyvinyl alcohols", PVA),
- polialil glikola (en. "polyalkylene glycols", PAG),
- polivinil pirolidina (en. "polyvinylpyrrolidone", PVP),
- poliakrilata (en. "polyacrylates", PA).

Tablica 4. Osnovna fizikalna svojstva vodenih otopina polimera [17]

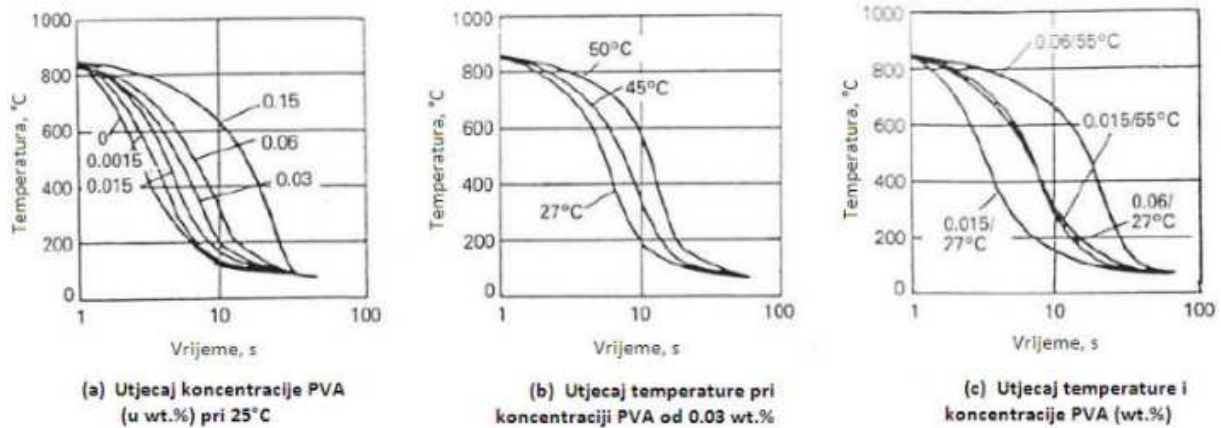
Vrsta polimera	PAG	PVP	PA
Kinematička viskoznost pri 40 °C [mm ² /s]	430	75	600
Otopivost u vodi	Inverzna topivost pri 74 °C	Normalna	Normalna
Udjel čvrste tvari, wt [%]	60	10	23
Suhi talog	Viskozni fluid	Krhka krutina	Krha krutina
Elektrolitička karakteristika	Neionična otopina	Neionična otopina	Anionski polielektrolit

Vodene otopine polivinil alkohola (vodene PVA otopine) se mogu svrstati u polihidrirane alkohole sa sekundarnim hidroksidnim grupama na naizmjeničnim atomima ugljika (slika 21).



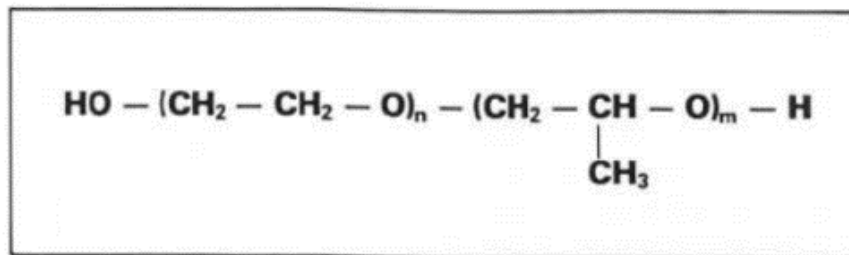
Slika 21. Shema sinteze vinil acetata i polivinil acetata u polimer PVA [18]

Za gašenje se koriste PVA u koncentracijama od 0,05 % do 0,3 %. Na slici su prikazane krivulje gašenja mjerne sonde (13 mm promjer x 100 mm) izmjerene termoparom smještenim u centar sonde. Iz slike 22 je vidljivo da se i malim promjenama koncentracije PVA dobivaju značajne promjene krivulja gašenja koje su pri koncentracijama manjim od 0,01 % tek nešto drugačije od onih u čistoj vodi.



Slika 22. Krivulje gašenja mirujućih vodenih otopina polimera PVA u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi [18]

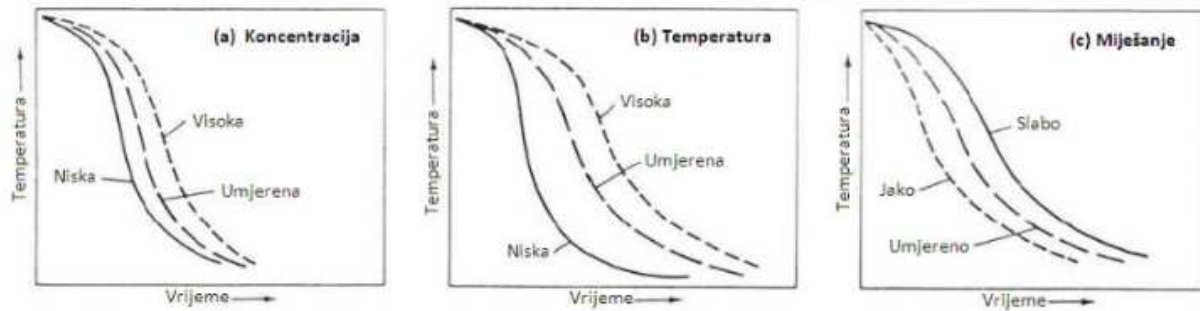
Vodne otopine polialil glikola (vodene PAG otopine) su neutralne ili neionske kapljevine dobivene nasumičnom polimerizacijom oksida etilena i propilena (slika 22).



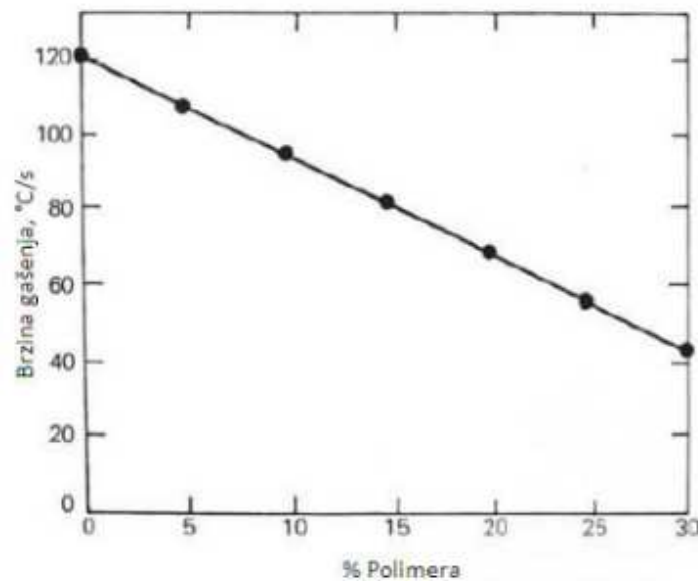
Slika 23. Molekularna struktura polimera PAG-a dobivena nesumičnom polimerizacijom oksida etilena i propilena [18]

Komercijalna PAG sredstva za gašenje sadrže brojne dodatke poput inhibitora, sredstava za sprječavanje pjenjenja i antibaktericidnih sredstava koja utječu na karakteristike hlađenja. Sadrže oko 2,5 % natrij nitrata za sprječavanje korozije. Karakteristike kvašenja površine PAG sredstva za gašenje mogu se poboljšati dodavanjem vodotopivih alkohola, glikola ili glikol-etera s 2 do 7 atoma ugljika, ali upravljanje ovim višekomponentnim sustavom značajno postaje složenije. Na brzinu gašenja vodenih PAG otopina utječu sljedeći parametri (slika 24):

1. koncentracija sredstva za gašenje,
2. temperatura sredstva za gašenje,
3. stupanj miješanja.



Slika 24. Shematski prikaz utjecaja (a) koncentracije, (b) temperature i (c) miješanja na karakteristike gašenja vodenih PAG otopina [18]



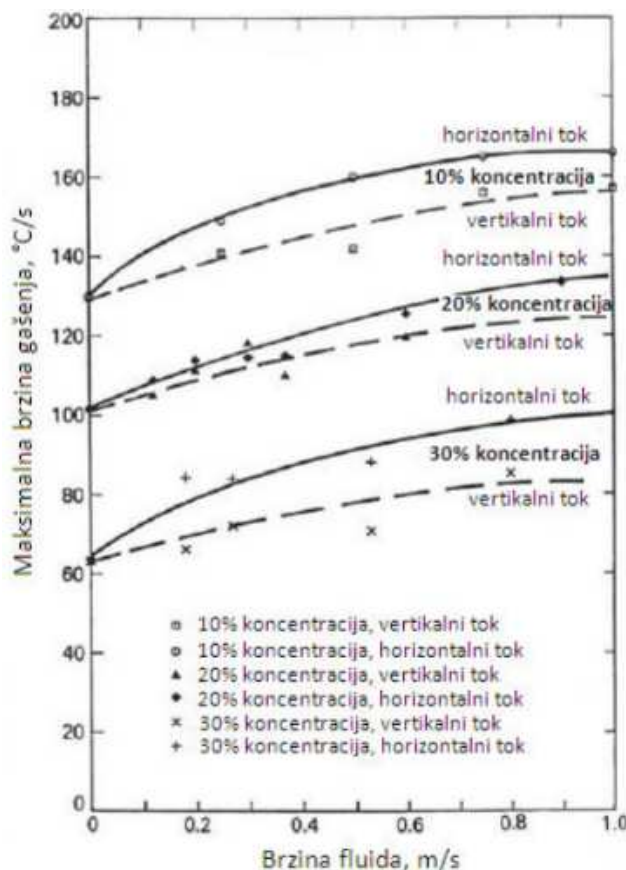
Slika 25. Utjecaj koncentracije PAG otopina na maksimalnu brzinu gašenja (mjereno Wolfson Engineering Group testom sa sondom od austenitnog nehrđajućeg čelika) [18]

Brzina gašenja također može biti upravljana tako da se ispune određeni zahtjevi jednostavnom promjenom koncentracije (slika 25). Evo nekih općih uputa [18]:

- niske koncentracije do 5 % poboljšavaju kvašenje površine komada i na taj način osiguravaju jednoličnije gašenje te sprečavaju probleme pojave točaka sa smanjenom tvrdoćom, a koji su često povezivani s gašenjem u vodi,
- otopine s koncentracijom od 10 do 20 % postižu brzine gašenja usporedive s onima ulja za intenzivno gašenje pa su zato pogodne za primjene kod slabo prokaljivih čelika gdje su potrebna maksimalna mehanička svojstva,
- otopine s koncentracijom od 20 do 30 % nude brzine hlađenja pogodne za široki spektar dobro prokaljivih čelika i površinski kaljenih čelika.

Vodne PAG otopine za gašenje su manje osjetljive na sitne greške u koncentraciji polimera od vodenih PVA otopina. S porastom temperature vodene PAG otopine gube sposobnosti hlađenja (slika 24b). Pri temperaturi većoj od 50 °C kod vode se javlja prolongirana faza parnog omotača koja može proizvesti parne mjehure koji pak mogu rezultirati nejednolikom površinskom tvrdoćom i neželjenim deformacijama, čak i nastankom pukotina. Upotrebom PAG sredstva za gašenja taj je problem riješen. Problemi deformacija upotrebom ovog sredstva riješeni su i prilikom gašenja precipitacijski očvrnutih aluminijskih legura kod kojih je najkritičniji interval temperatura od 400 do 250 °C pri kojem postoji najveća šansa za pojavu neželjenih precipitata ako se vrši presporo hlađenje. Praktična ispitivanja dokazuju da 11 % PAG otopine iznad kritičnog temperaturnog pojasa daje slične brzine gašenja kao i voda na 25 °C, ali sporije ispod 250 °C, te na taj način smanjuje toplinska naprezanja i deformacije. U ostale prednosti korištenja ovog sredstva za toplinsku obradu aluminijskih legura spadaju veća sloboda konstruiranja radi mogućnosti kombiniranja i tankih i debelih dijelova te eliminacija skupih obrada nakon gašenja. Također je otkriveno da je za obratke osjetljive na pukotine najbolje rješenje gašenje pri temperaturi kupke od 70 °C, pri čemu treba paziti da temperatura kupke ne prijeđe temperaturu inverzne topivosti polimera.

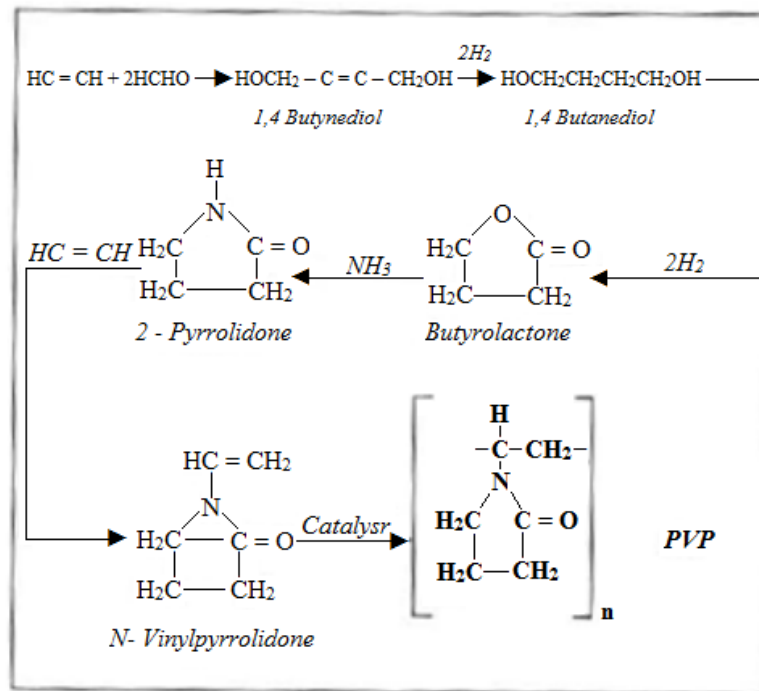
Jedan od važnih faktora pri upotrebi vodenih PAG otopina je njihova stalna cirkulacija u bazenu za gašenje. Različiti stupnjevi miješanja osiguravaju fleksibilnost za gašenje dijelova različitih veličina, mase, geometrije, itd. Na slici 24c prikazano je da se s porastom stupnja miješanja krivulje hlađenja pomiču prema većim brzinama hlađenja. Slika 26 prikazuje efekt brzine sredstva na maksimalne brzine gašenja za vodene otopine s 10, 20 i 30 % PAG-a i za vertikalni i za horizontalni tok uz površinu obratka. Maksimalna brzina gašenja raste s brzinom sredstva, dok se trajanje stabilne faze parnog omotača smanjuje sve do iznenadne pojave mjehurastog vrenja. Horizontalni ili poprečni tok je učinkovitiji u uklanjanju stabilnog polimernog sloja i ubrzanja početka mjehurastog vrenja. Rezultat miješanja su manji karakteristični mjehurići, te tanji i ravnomjerniji polimerni film. Općenito, slabo do umjereno miješanje smatra se presudnim za pojavljivanje adekvatnog polimera na vrućoj metalnoj površini te za osiguravanje jednoličnog prijenosa topline s vrućeg obratka na sredstvo za gašenje. Snažno miješanje može biti presudno za postizanje velikih brzina gašenja potrebnih kod slabo prokaljivih čelika kako bi se izbjegli neželjene mikrostrukturne pretvorbe.



Slika 26. Utjecaj brzine fluida na maksimalnu brzinu gašenja PAG otopina različitih koncentracija pri 30 °C, upotrebom i horizontalnog i vertikalnog toka u odnosu na osi mjerne sonde (Wolfson Engineering Group) [18]

Vodne otopine polivinil pirolidina (vodene PVP otopine)

Polimer PVP je topiv u vodi kao koloidna otopina. Sinteza kojom se PVP dobiva iz osnovnih sirovina, acetilena, formaldehida, amonijaka i vodika prikazan je na slici 27. Kao i kod drugih vodenih otopina polimera, koncentracija, temperatura kupke i stupanj miješanja utječu na krivulje hlađenja. Prednosti ovog sredstva u odnosu na češće korištene vodene PAG otopine su u kraćoj fazi parnog omotača i bržem odvođenju topline u fazi mjehurastog vrenja, uz sporiji prijenos topline u fazi konvekcije. Na slici 27 prikazani su koraci sinteze polimera PVP.

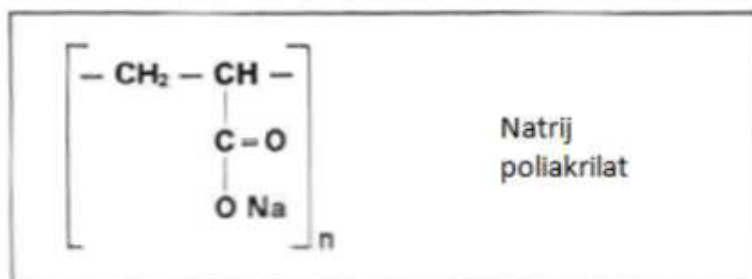


Slika 27. Šest koraka sinteze polimera PVP [18]

Pošto polimer PVP ne pokazuje rastvorivost u vodi, samo se male količine polimernog filma zadržavaju na gašenim dijelovima pri temperaturama sredstva za gašenje od 30 °C do gotovo točke ključanja. Za gašenje se stoga može primijeniti širi interval temperatura.

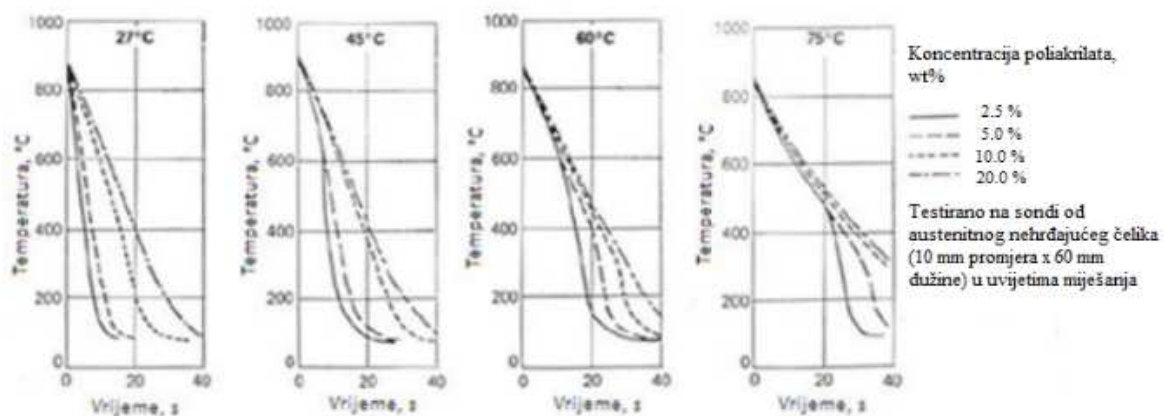
Vodene otopine poliakrilata (vodene PA otopine)

Ova se vrsta sredstva za gašenje temelji na natrij poliakrilatu čija je struktura prikazana na slici 28. Sinteza se vrši direktnom polimerizacijom natrij akrilata ili alkalnom hidrolizom natrij poliakrilatskih estera. U tom je slučaju, upotrebom lužnatih metalnih soli, polimer postaje topiv u vodi. Proizvodi na bazi PA predstavljaju klasu sredstava za gašenje čija se struktura i svojstva značajno razlikuju od vodenih otopina PVA, PAG ili PVP. Za razliku od ostalih vrsta vodenih otopina polimera kao sredstva za gašenje koja su neutralna ili se ne mogu ionizirati, PA polimeri su negativno polarizirani. Polariziranost ne samo da osigurava topivost u vodi već se smatra da je ona uzrok drugačijem mehanizmu odvođenja topline povezanog s visokom viskoznošću polimernih otopina. Promjenom molekularne mase polimera dobiva se široki interval brzina gašenja, od brzog gašenja, kakvo se postiže vodom do sporijeg, kakvo se postiže u ulju.



Slika 28. Natrijev poliakrilat dobiven polimerizacijom natrijeva akrilata (ili hidrolizom poliaktilatskih estera) [18]

Intenzitet gašenja polimernih sredstva za gašenje određen je koncentracijom polimera, temperaturom kupke i stupnjem miješanja. Krivulje hlađenja vodenim PA otopinama mogu biti gotovo linearne, kao što je prikazano na slici 29. Prema nekim teorijama linearne su krivulje gašenja posljedica pojave stabilnog parnog omotača i jednoličnog odvođenja topline iz obratka. Ovo svojstvo vodene otopine PA čini pogodnim za ne-martenzitna hlađenja obradaka sklonih pukotinama pri kaljenju. U tu svrhu nije moguće primijeniti ostala polimerna sredstva za gašenje.

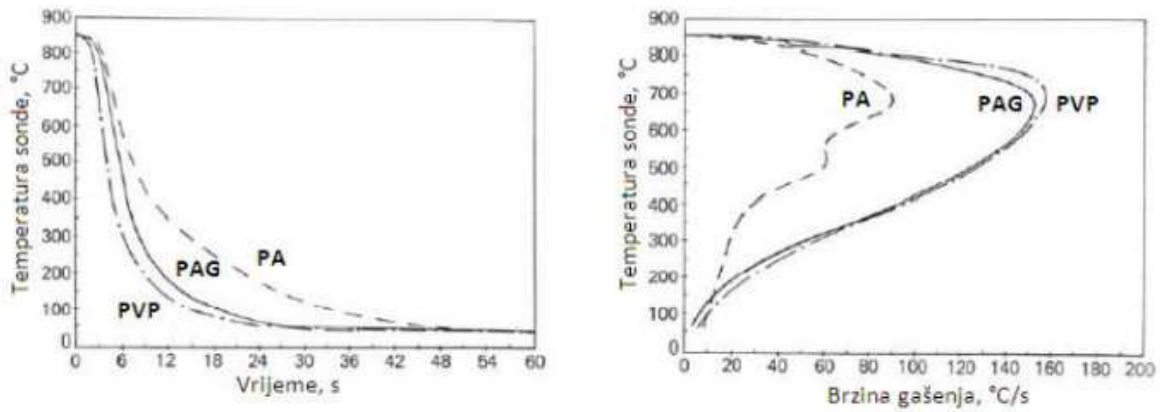


Slika 29. Krivulje gašenja PA sredstva za gašenje kao funkcija koncentracije i temperature [18]

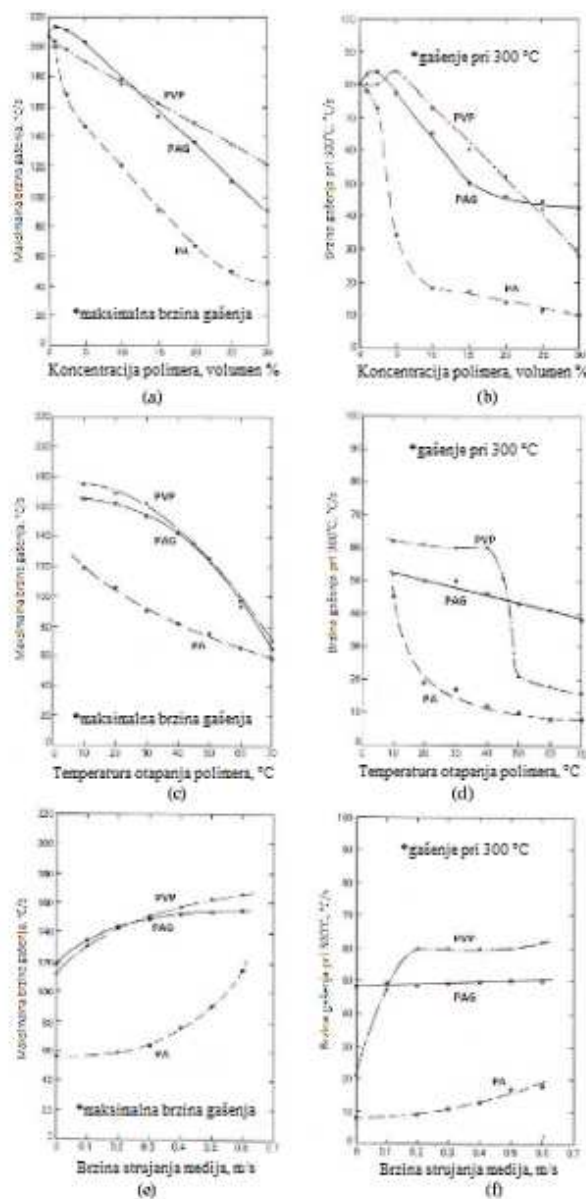
Mason i Griffin su opisali kako se vodene PA otopine mogu koristiti kao sredstvo za provođenje postupka patentiranja šipki ili žice od visokougličnih čelika umjesto standardno korištenih olovnih ili slanih kupki na temperaturama od 510 do 565 °C. Patentiranje je proces stvaranja finog lamelarnog perlita veće tvrdoće od one postignute hlađenjem na zraku, te vrlo dobre sposobnosti vučenja šipki i žica. Gašenjem u 30 do 40 % PA otopini pri 70 °C postižu se svojstva malo lošija od onih postignutih kod patentiranja čelika u olovu. U odnosu na primjenu olovnih kupki patentiranje u vodenim PA otopinama je jeftinije, uz značajno smanjene gubitke iznošenjem sredstva iz kupke i bez problema otrovnosti. Prvobitno proizvedene PA otopine bile su toplinski nestabilne, međutim, suvremeni PA polimeri uspješno se primjenjuju pri kritičnim toplinskim postupcima poput kaljenja bešavnih cijevi, vratila i radilica od legiranog čelika. Naglasak je stavljen na sposobnost PA otopina za postizanje brzina hlađenja u temperaturnom području martenzitne pretvorbe, a koje su bliže onima pri svijetlim uljima za gašenje nego onima postignutim drugim vrstama polimernih sredstva za gašenje.

Kao i kod drugih polimernih sredstava za gašenje, miješanje je ključno za postizanje optimalnih svojstava. Općenito se preporučuje intenzivno miješanje tijekom gašenja čelika u cilju kaljenja, te minimalno miješanje pri gašenju kod precipitacijskog očvršćavanja. Segerberg je pokazao da PA imaju malo niže gubitke iznošenja sredstva za gašenje iz kupke od PAG, polimernih otopina koje pak imaju manje gubitke iznošenja sredstva iz kupke od ulja za gašenje. Količina iznošenja sredstva za gašenje ovisi o vrsti polimera, koncentraciji i temperaturi, temperaturi površine obratka prilikom vađenja iz kupke te obliku i stanju površine obratka.

Kontrola koncentracije polimera u vodenoj otopini moguća je i upotrebom refraktometrije i mjerenjem viskoznosti. Mueller je opisao kako može doći do ionizacije natrija u vodenoj otopini zbog anionske prirode polimera, rezultirajući osjetljivošću na tvrde vode koje sadrže alkalne metale poput kalcija, magnezija ili željeza tvoreći promjene u mjerenjima viskoznosti i koncentracije, itd. Na slikama 30 i 31 prikazane su usporedbe i karakteristike svih opisanih polimernih sredstava za gašenje.



Slika 30. Gašenje u 15 %-tnim vodenim otopinama polimera pri 30 °C uz miješanje brzinom od 0.5 m/s (tzv. 'standardni uvjeti') [17]



Slika 31. Utjecajni čimbenici na najveću brzinu gašenja i brzinu gašenja pri temperaturi površine obratka 300 °C vodenih otopina polimera PVP, PAG i PA [17]:

- a,b) utjecaj koncentracije polimera u vodi,
- c,d) utjecaj temperature otopine,
- e,f) utjecaj brzine strujanja.

6.3 Gašenje u stlačenim plinovima

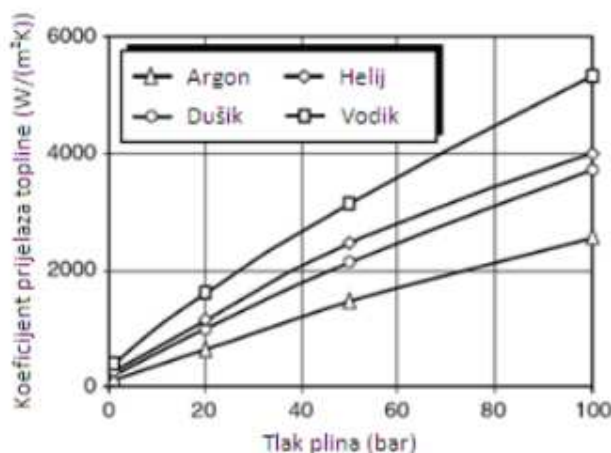
Kod ove gašenja u plinovima hlađenje se odvija nastrujavanjem plina na površinu obratka. Gašenje u stlačenim plinovima se obično provodi kad su brzine hlađenja pri gašenju u mirnom zraku preniske za postizanje potrebne tvrdoće, a gašenjem u ulju nastaju prevelika zaostala naprezanja, deformacije ili postoji povećana opasnost pojave pukotina. Glavna prednost gašenja u stlačenim plinovima prema tekućim sredstvima za gašenje je izražena jednoličnost gašenja kojom se postižu smanjena zaostala naprezanja i deformacije. Uz navedenu prednost, kod gašenja u plinovima nije potrebno parno odmašćivanje površine kao pri postupku gašenja u ulju, a eliminirani su i problemi odlaganja otpadnih tvari, te opasnost pojave požara. Najčešće korišteni plinovi kao sredstva za gašenje u vakuumskim pećima su argon, dušik, helij i u određenim slučajevima vodik. Fizikalna svojstva navedenih plinova prikazana su u tablici 5.

Tablica 5. Fizikalna svojstva plinova za gašenje: vodika, helija, dušika i argona [19]

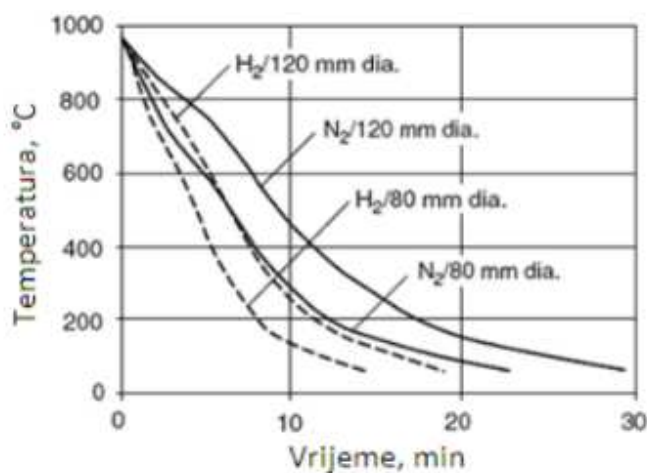
Svojstvo	Vodik	Helij	Dušik	Argon
Gustoća [kg/m^3]	0.303	- 0.601	4.207	6.008
Specifična toplina [J/kgK]	14.450	5.200	1.050	520
Toplinska provodnost [$\times 10^4 \text{ W/mK}$]	2.256	1.901	326	222
Dinamička viskoznost [$\times 10^5 \text{ Ns/m}^2$]	10.8	24.4	21.6	28.2

Vodik je eksplozivan i podložan razugljičenju površine čelika iznad $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Helij je relativno skup i zato se koristi samo u zatvorenim postrojenjima gdje se može reciklirati. Argon je upotrebljiv pri relativno malim brzinama hlađenja. Dušik je danas najčešće korišteni plin u vakuumskim pećima. Tlak i dušika i argona ograničen je na otprilike 10^6 Pa radi velikog otpora tečenju ovih plinova zbog relativno velike gustoće i dinamičke viskoznosti. Na slici 32 prikazani su koeficijenti prijelaza topline postignuti s industrijski uobičajenim plinovima za gašenje. Najveći se prijelaz topline postiže s vodikom, zatim s helijem, dušikom te argonom. Vidljivo je da koeficijenti prijelaza topline rastu s tlakom plina. Koeficijent prijelaza topline izračunat je za cilindar temperature $200 \text{ }^\circ\text{C}$ koji je radijalno gašen brzinom 20 m/s . U praksi tlak plina varira između 1 i 10 bara za argon i dušik, te između 1 i 20 bara za

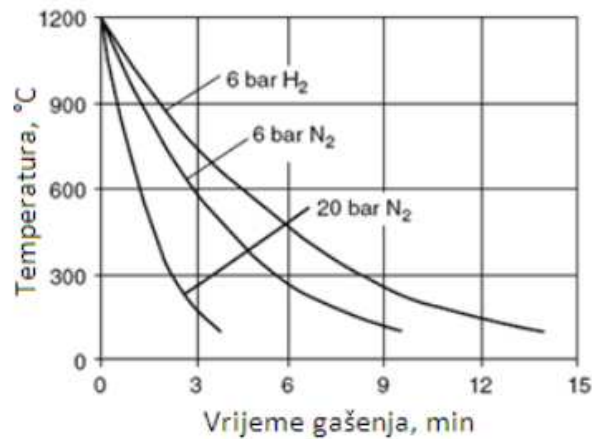
helij i vodik. Pri tim su tlakovima koeficijenti prijelaza topline značajno manji od onih u sredstvima za gašenje u uranjanjem. Povećanjem brzine protoka plina također raste i koeficijent prijenosa topline. Međusobne usporedbe pojedinih plinova pri gašenju standardiziranih uzoraka u standardiziranim uvjetima prikazane su na slikama 33, 34.



Slika 32. Koeficijent prijelaza topline inertnog plina (vodik, helij, dušik i argon) kao funkcija tlaka plina, izračunato za slučaj cilindra s poprečnim strujanjem [19]



Slika 33. Krivulje gašenja u središtu EN 1.2080 čelika promjera 80 mm i 120 mm, duljine 200mm, gašenog u vodiku i dušiku pri tlaku 5×10^5 Pa [19]

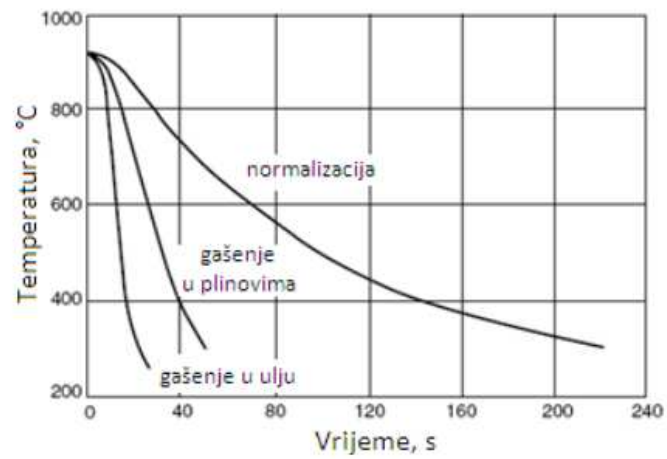


Slika 34. Utjecaj vrste plina, vodika i dušika, te tlaka vodika na krivulju gašenja tijekom gašenja serije cilindara (30 mm promjer x 500 mm) [19]

Sam postupak gašenja u plinu moguće je precizno regulirati izborom vrste, tlaka, brzine i temperature plina te tako osigurati jednoličnost prijenosa topline kroz površinu obratka i široki interval promjene mogućih brzina gašenja. Upotrebom inertnih plinova izbjegavaju se moguće kemijske reakcije s površinom čelika čime se eliminira potreba za bilo kakvim čišćenjem površina ili završnim obradama nakon gašenja.

Gašenje u stlačenim plinovima najčešće se provodi u vakuumskim pećima nakon austenitizacije pri čemu plinovi kroz mlaznice ili ventile i nastrujavaju na šaržu. Nakon apsorpiranja topline s obratka plin se prolaskom kroz vodom hladene izmjenjivače topline hladi i spreman je za ponovnu upotrebu. Krivulje hlađenja koje se mogu postići ovom vrstom gašenja određene su vrstom, brzinom, tlakom i temperaturom plina kojim hladimo te stanjem površine, geometrijom i toplinskim svojstvima materijala obratka.

Na koeficijent prijelaza topline utječu toplinska vodljivost, specifična toplina, gustoća i dinamička viskoznost. Na slici 35 prikazano je da se najveći koeficijent prijelaza topline ostvaruje upotrebom vodika, zatim redom: helija, dušika te argona. Koeficijenti prijelaza topline direktno su proporcionalni s toplinskom vodljivošću i specifičnom topline navedenih plinova.



Slika 35. Krivulja hlađenja 4130 čelične cijevi (31.7 mm promjera x 1.6 mm) gašene u ulju, plinu i mirnom zraku (normalizacija) [19]

7. Eksperimentalni dio

Cilj eksperimentalnog rada je odrediti karakteristike ohlađivanja mineralnog i biljnih ulja primjenom Liščić/Petrofer probe. Važno je naglasiti da Liščić/Petrofer proba mjeri i snima intenzitet gašenja na svakom od četiri moguća načina prijenosa topline koji se događa na ugrijanoj površini metala kada se on gasi u isparljivim tekućinama. Koristeći mjerenja i simuliranje krivulja gašenja u točki 1 mm ispod površine određena je temperatura površine, toplinski tok površine i koeficijent prijelaza topline (α) između površine probe i sredstva za gašenje te je izračunata metodom konačnih volumena, koristeći postupak suprotne temperaturne kondukcije. Rezultati svakog ispitivanja su pokazani u četiri dijagrama: snimljene krivulje hlađenja, proračunat koeficijent prijelaza topline (α) kao funkcija vremena, proračunat koeficijent prijelaza topline (α) kao funkcija temperature površine, promjena simuliranih temperatura (na površini, 1 mm ispod površine, 4.5 mm ispod površine i u jezgri) u zavisnosti o vremenu. Za analizu eksperimentalnih rezultata dobivenih Liščić/Petrofer probom primijenjeni su karakteristični kriteriji dobivenih dijagrama (slike 73-76 i 77-80):

1. ΔT_{10} – temperatura između jezgre i točke od 1 mm ispod površine u trenutku desete sekunde nakon uranjanja.
2. $t_{\alpha_{\max}}$ – vrijeme od uranjanja do trenutka kada se postigne α_{\max} .
3. ΔT_{\max} – maksimalna temperatura.
4. α_{\max} – maksimalna vrijednost koeficijenta prijelaza topline.
5. $T_{\alpha_{\max}}$ – temperatura kod koje se postiže α_{\max} .
6. ΔT_{100} – temperatura između jezgre i točke od 1 mm ispod površine u trenutku stote sekunde nakon uranjanja.

U radu su ispitivane tri vrste ulja. Jedno je mineralno ulje za gašenje Kalenol 32, proizvod od INA MAZIVA, Zagreb, koje ima izraženu fazu parnog omotača. Svojstva su prikazana u tablici 1. Dva ostala su biljna ulja, repičino i palmino, koja nemaju izraženu fazu parnog omotača. Njihova svojstva prikaza su u tablici 2.

Eksperimentalni dio proveden je u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi te u fazi mirovanja. Oba biljna ulja su testirana bez ikakvih dodataka (aditiva) i sa 0,5 % antioksidans aditiva (propil galata, proizvod GRINDOX-a). Ulja su ispitivana Liščić/Petrofer probom i malom laboratorijskom probom. Ispitivanja su provedena tijekom perioda visokih temperatura zraka. Zbog toga je sobna temperatura sredstva za gašenje varirala između 23 °C i 30 °C.

Tablica 6. Svojstva mineralnog ulja Kalenol 32

Svojstva	Kalenol 32
Gustoća pri 15 °C [g/cm ³]	0,863
Kinematička viskoznost [mm ² /s]	
- pri 40 °C	32
- pri 100 °C	5,4
Indeks viskoznosti	100
Temperatura paljenja (COC) [°C]	225
Temperatura ulijevanja	-15

Tablica 7. Svojstva biljnih ulja, repičino i palmino ulje

Svojstva	Repičino ulje	Palmino ulje
Viskoznost, 40 °C [mm ² /s] ISO 3104	35,14	40,39
Viskoznost, 100 °C [mm ² /s] ISO 3104	8,7	8,53
Indeks viskoznosti, ISO 2909	198	136
Gustoća pri 15/20 °C [g/ml] ASTM D 4052	0,9201 / 0,9170	0,9151 / 0,9119
Temperatura paljenja [°C] ISO 2592	300	326
Temperatura ulijevanja [°C] ISO 3016	-24	6
Broj kiseline [mg KOH/g] ISO 6618	0,1	0,18
Broj saponifikacije [mg KOH/g] ISO 6293	190,8	197,3

7.1 Oprema korištena pri ispitivanju

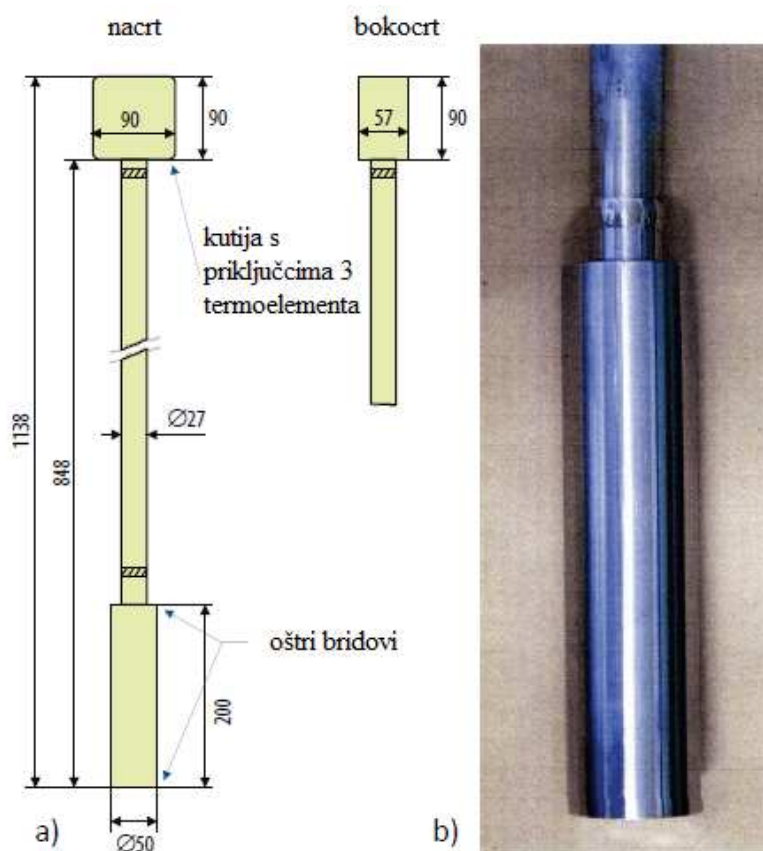
Za zagrijavanje probe do temperature od 850 °C korištena je električna peć. Kada je središnji termoelement postigao temperaturu 850 °C, proba je premještena ručno do spremnika za gašenje i uronjena vertikalno. Spremnik od 300 l ima automatsko upravljanje temperatura sredstava za gašenje, i omogućava vertikalni protok (od dna prema vrhu) ovisno o broju okretaja pumpe. Rezultati promjene temperature s vremenom za sva tri termoelementa prikupljeni su pomoću posebne jedinice spojene na osobno računalo sa frekvencijom 0,1 s tijekom cijelog procesa gašenja. Na slici 36 prikazana je korištena oprema za provođenje pokusa.



Slika 36. Oprema za gašenje

7.2 Liščić/Petrofer proba

Proba je valjak (cilindar) promjera 50 mm i dužine 200 mm, napravljena od legure INCONEL 600, u kojoj su ugrađena 3 termoelementa na različitim promjerima na sredini dužine probe (slika 37). Vanjski termoelement mjeri i snima temperature 1 mm ispod površine, drugi termoelement 4,5 mm ispod površine a treći termoelement mjeri i snima temperature u samoj sredini probe. Liščić/Petrofer proba je danas u svijetu jedinstven i unikatan uređaj za mjerenje, snimanje i uspoređivanje intenziteta gašenja različitih tekućih sredstava za gašenje, u različitim stanjima gašenja u industrijskoj praksi. Proba je proizvedena u Njemačkoj, a prikazana je na slici 37.



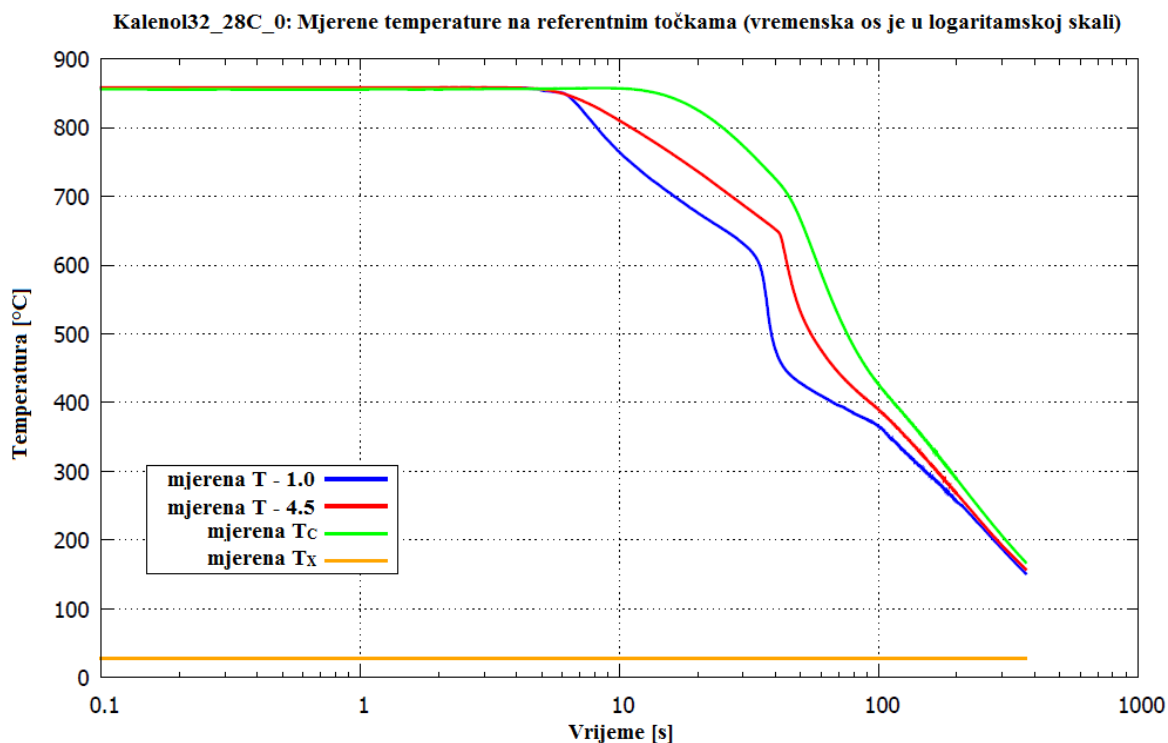
Slika 37. a) Shematski prikaz Liščić/Petrofer probe sa drškom b) Fotografija Liščić/Petrofer probe

Legenda za označavanje pokusa:

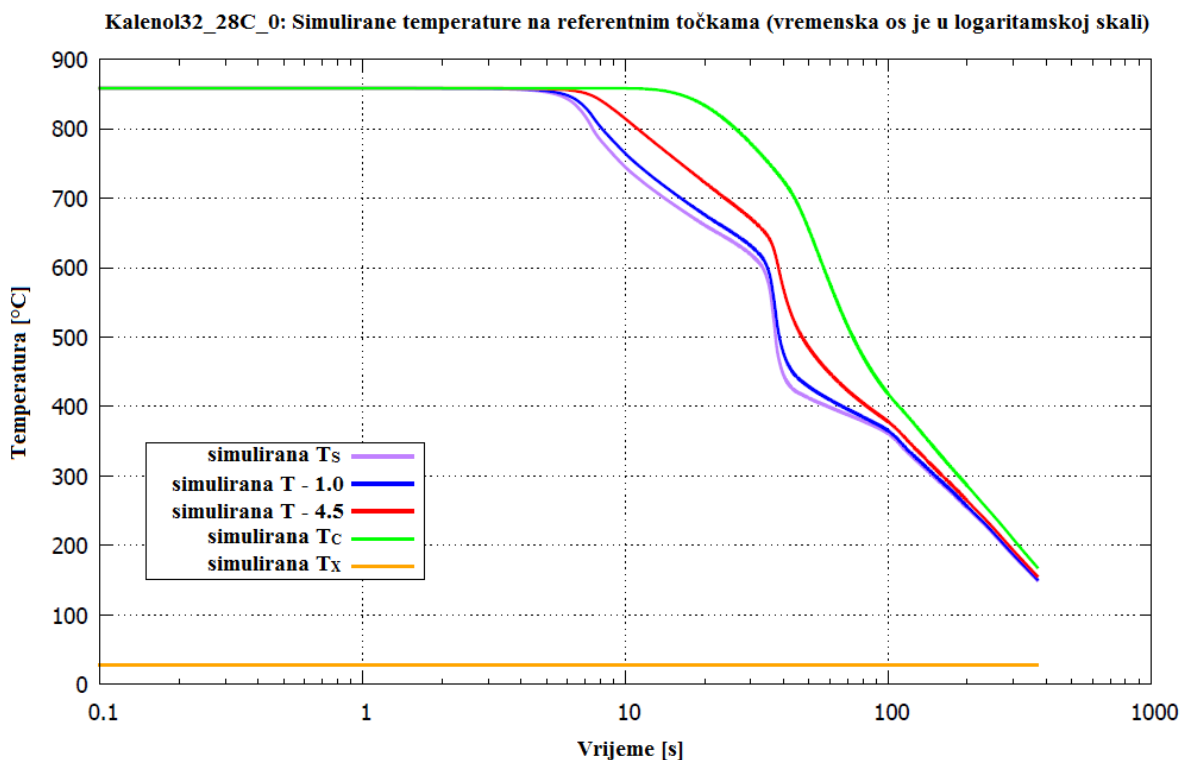
- prva riječ je ime sredstva za gašenje,
- broj koji završava slovom C označava temperaturu sredstva za gašenje,
- 0 označava mirovanje sredstva za gašenje,
- AD označava 0,5 % antioksidans aditiva.

7.3 Rezultati eksperimentalnih pokusa snimljenih Liščić/Petrofer probom

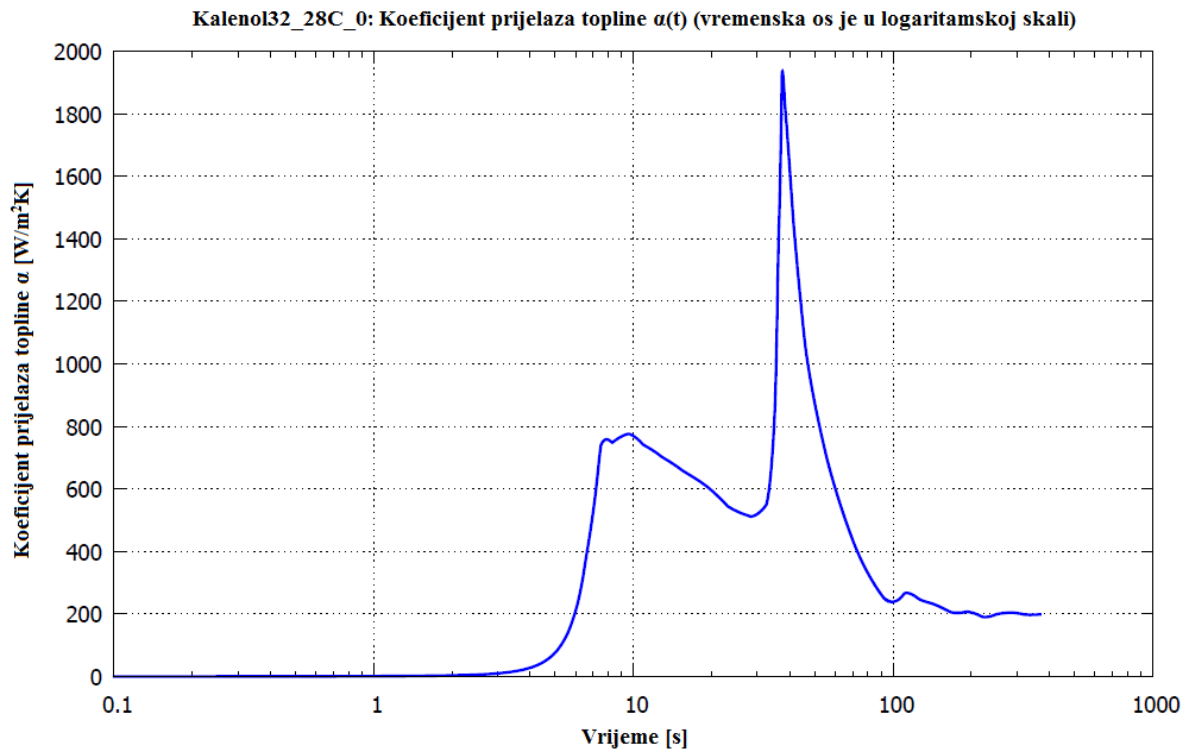
Na slikama 38-72 prikazane su karakteristične krivulje dobivene iz rezultata pokusa.



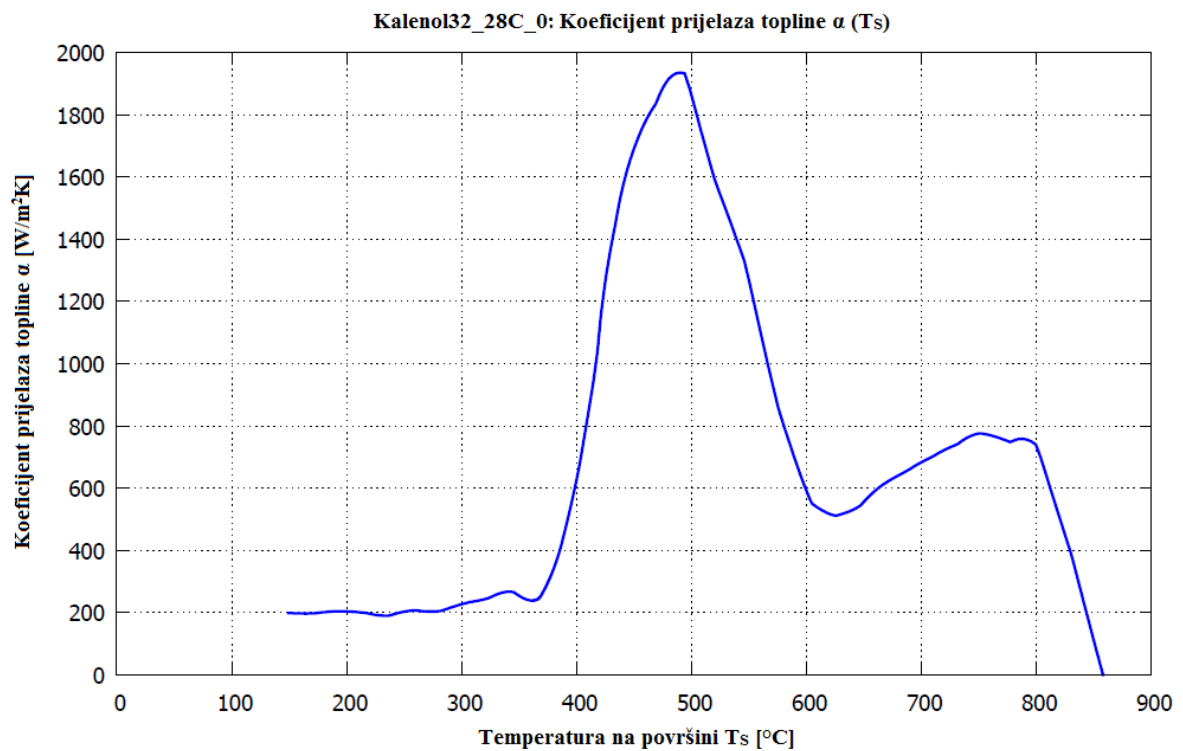
Slika 38. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u ulju Kalenol 32



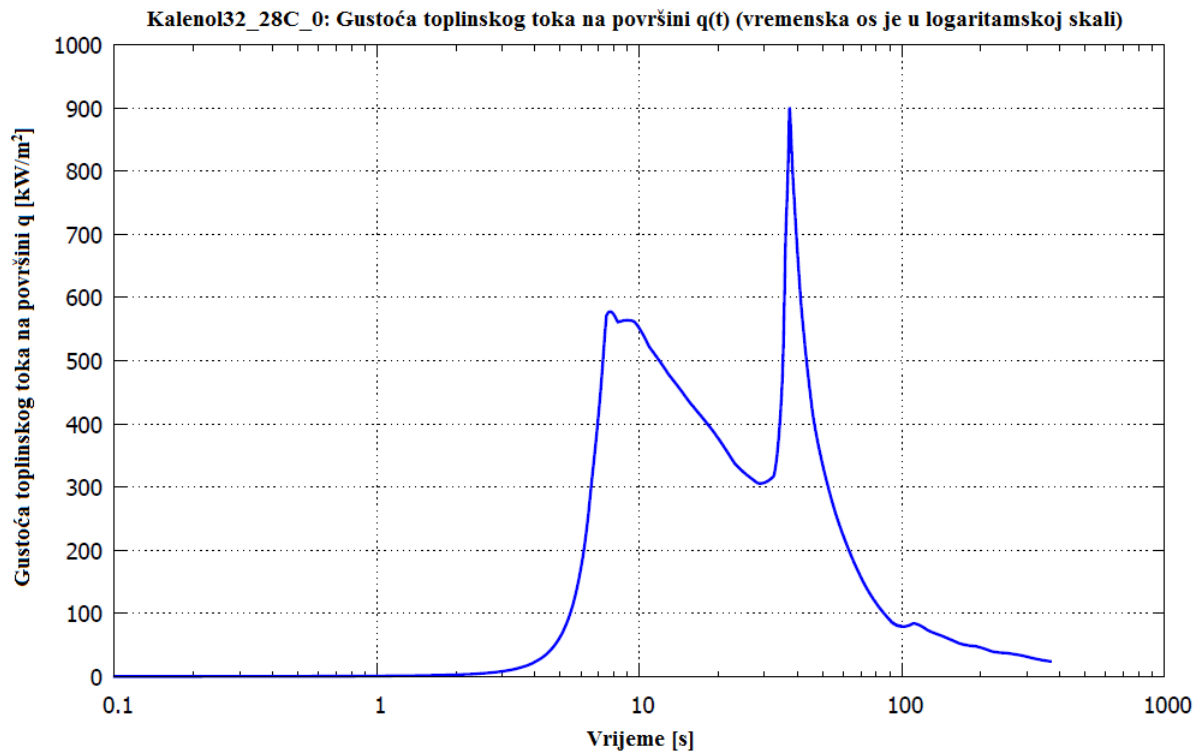
Slika 39. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u ulju Kalenol 32



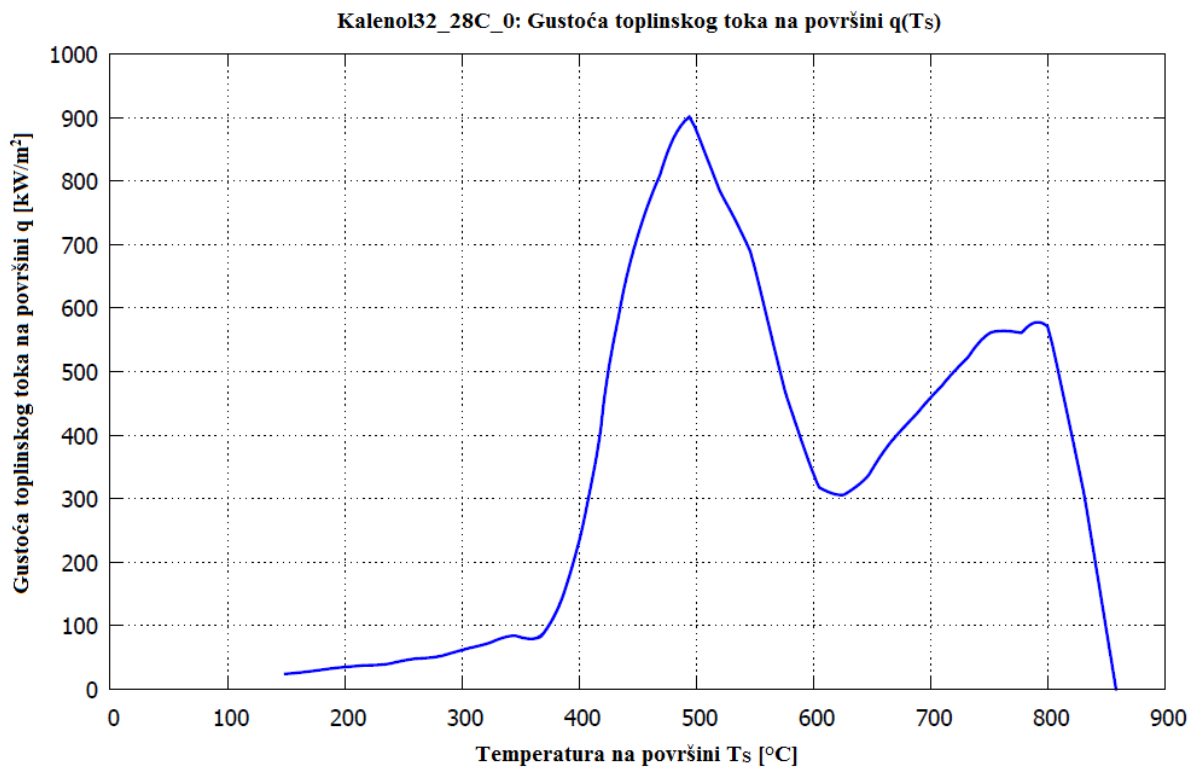
Slika 40. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o vremenu za ulje Kalenol 32



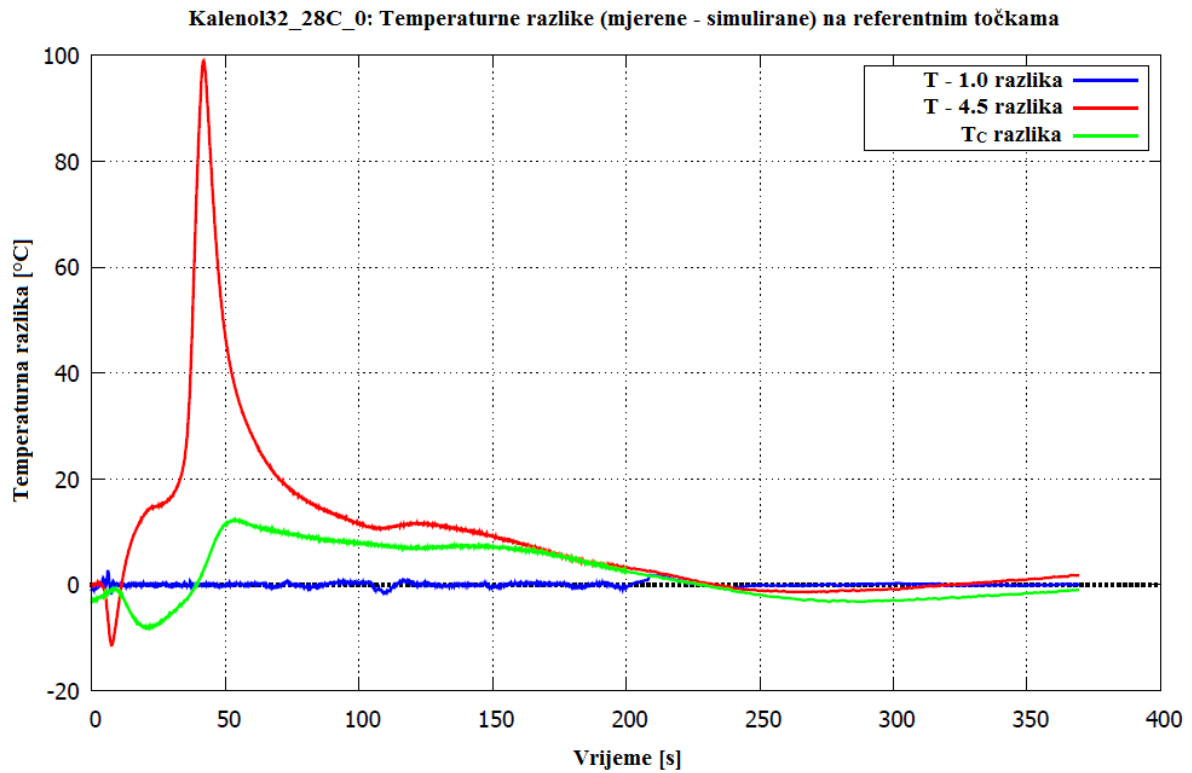
Slika 41. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o temperaturi za ulje Kalenol 32



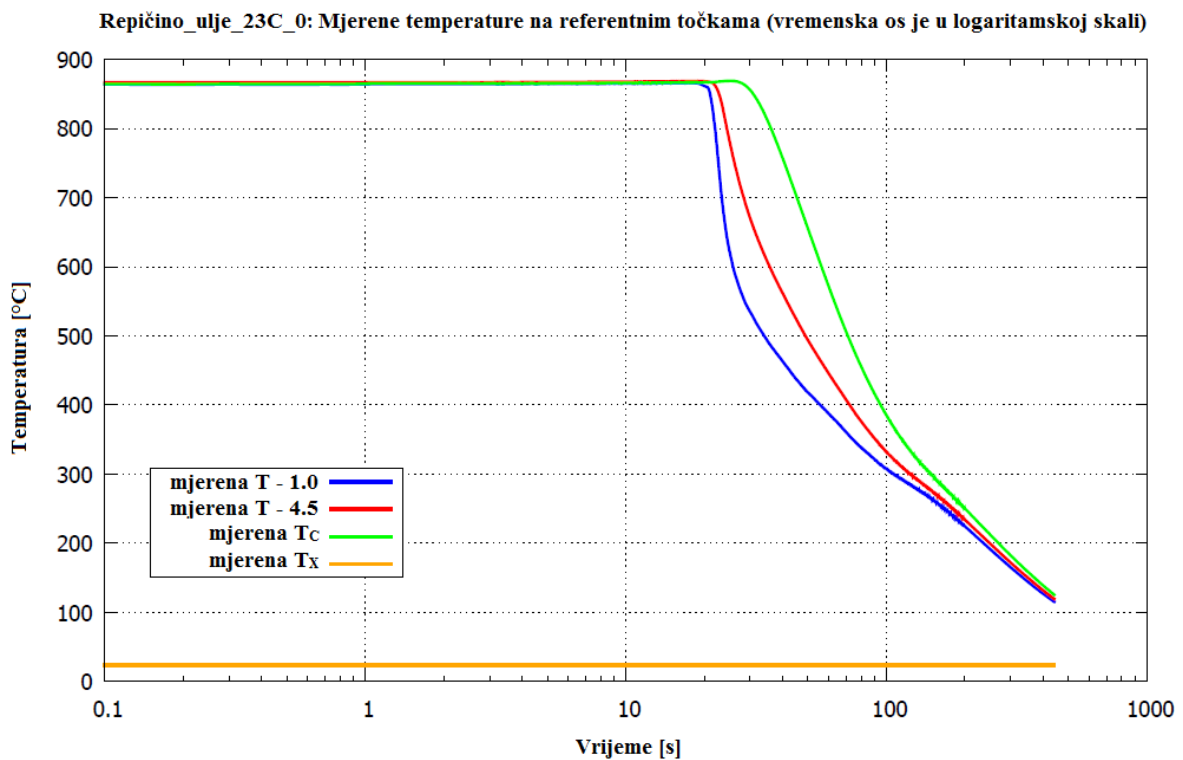
Slika 42. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za ulje Kalenol 32



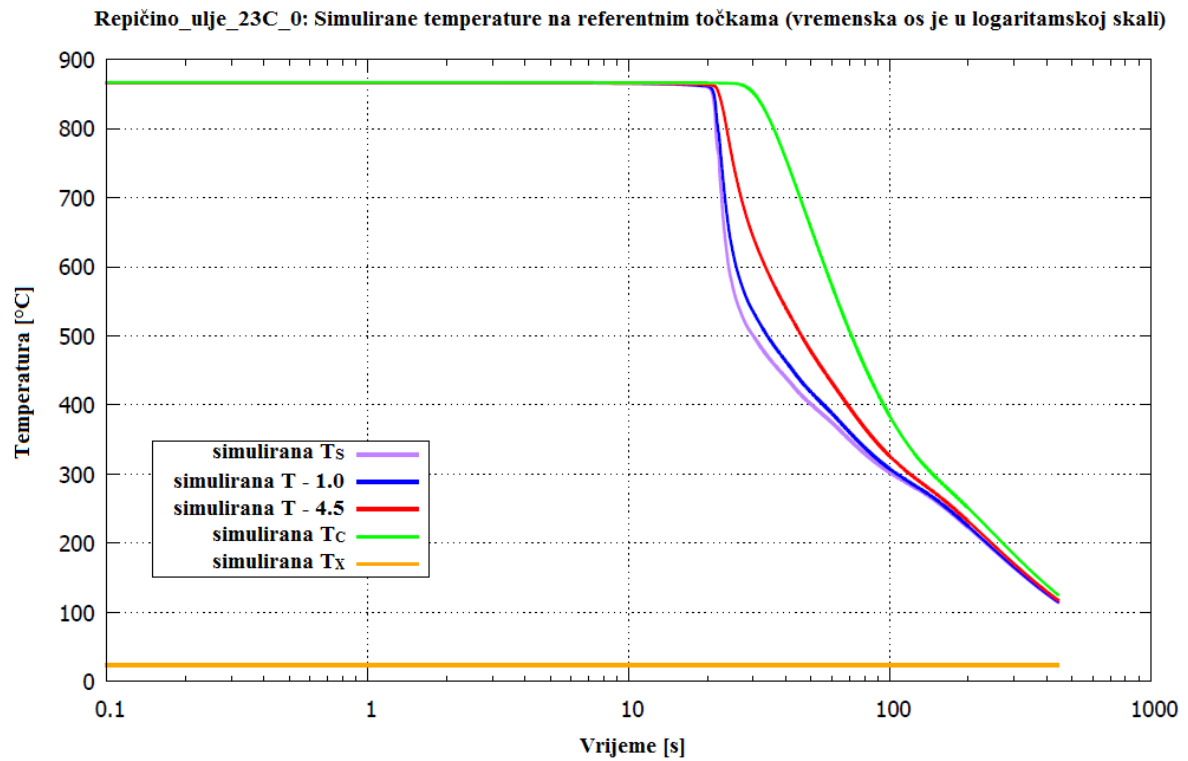
Slika 43. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za ulje Kalenol 32



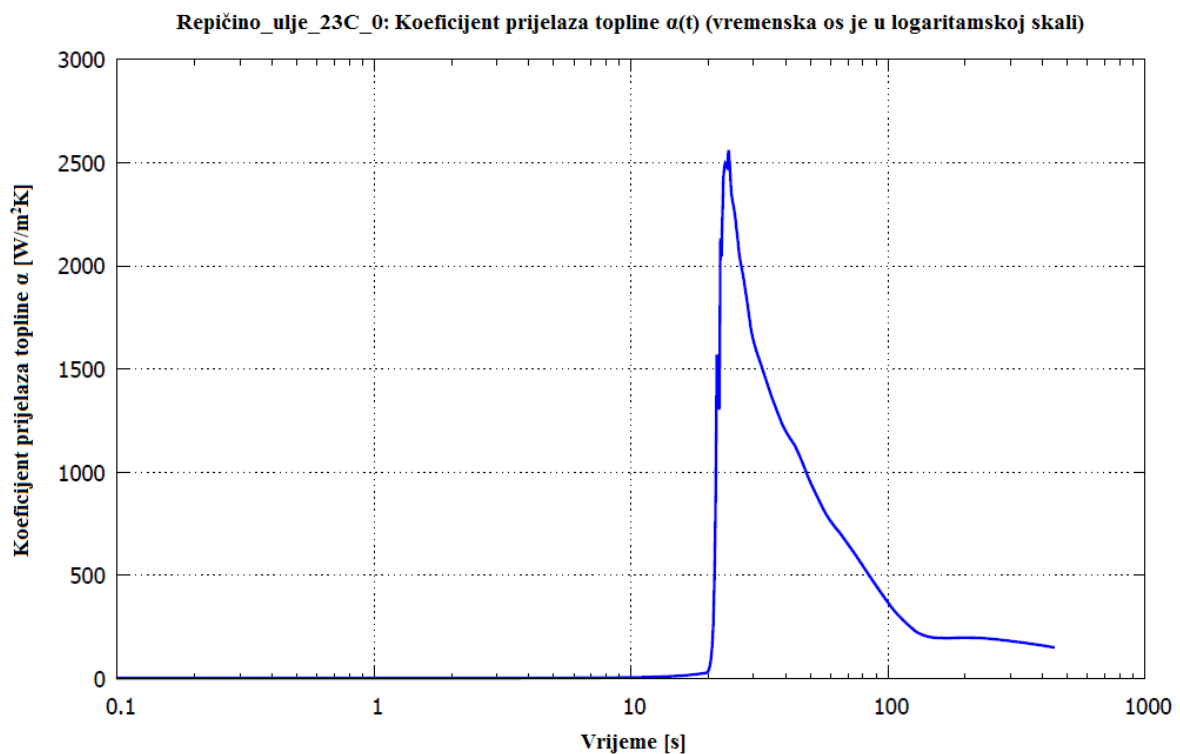
Slika 44. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za ulje Kalenol 32



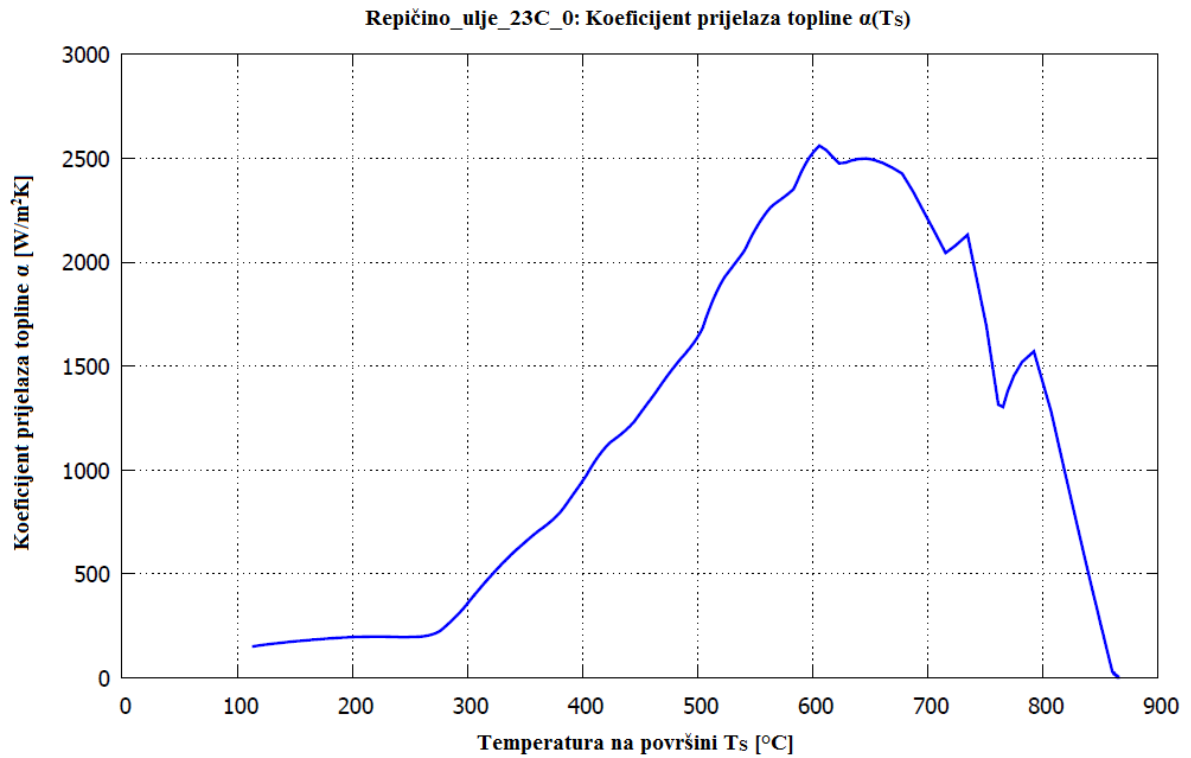
Slika 45. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u repičinom ulju



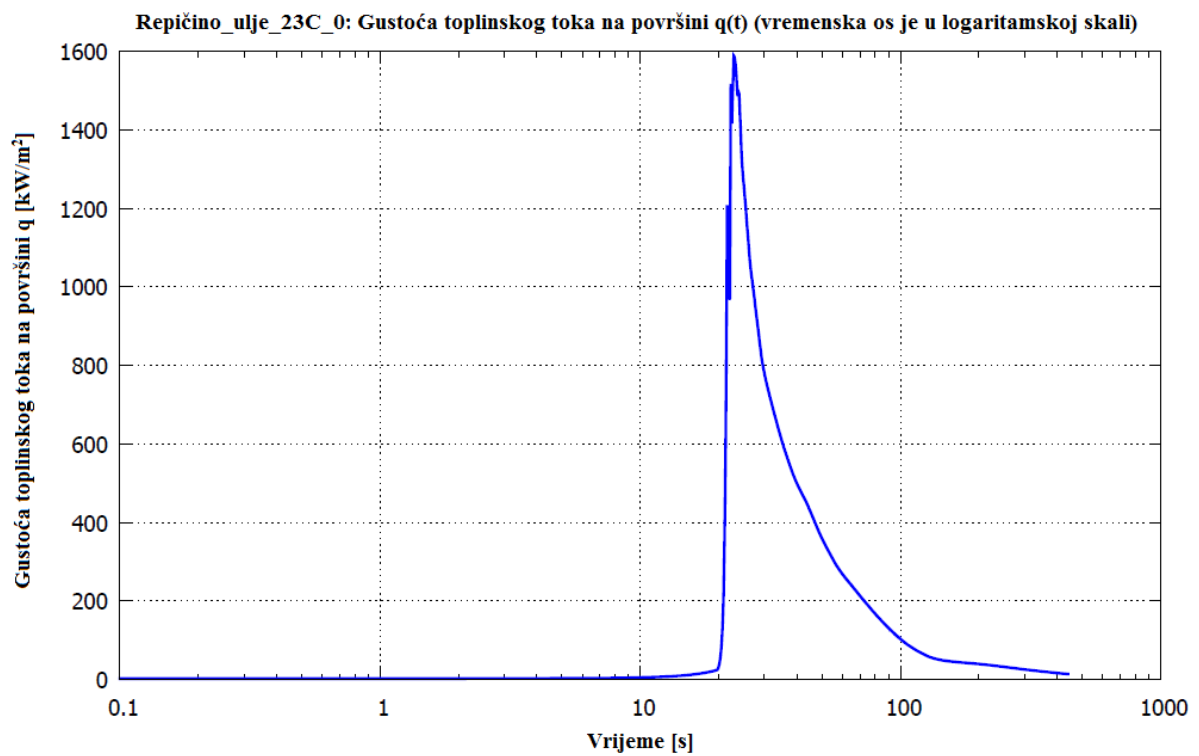
Slika 46. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u repičinom ulju



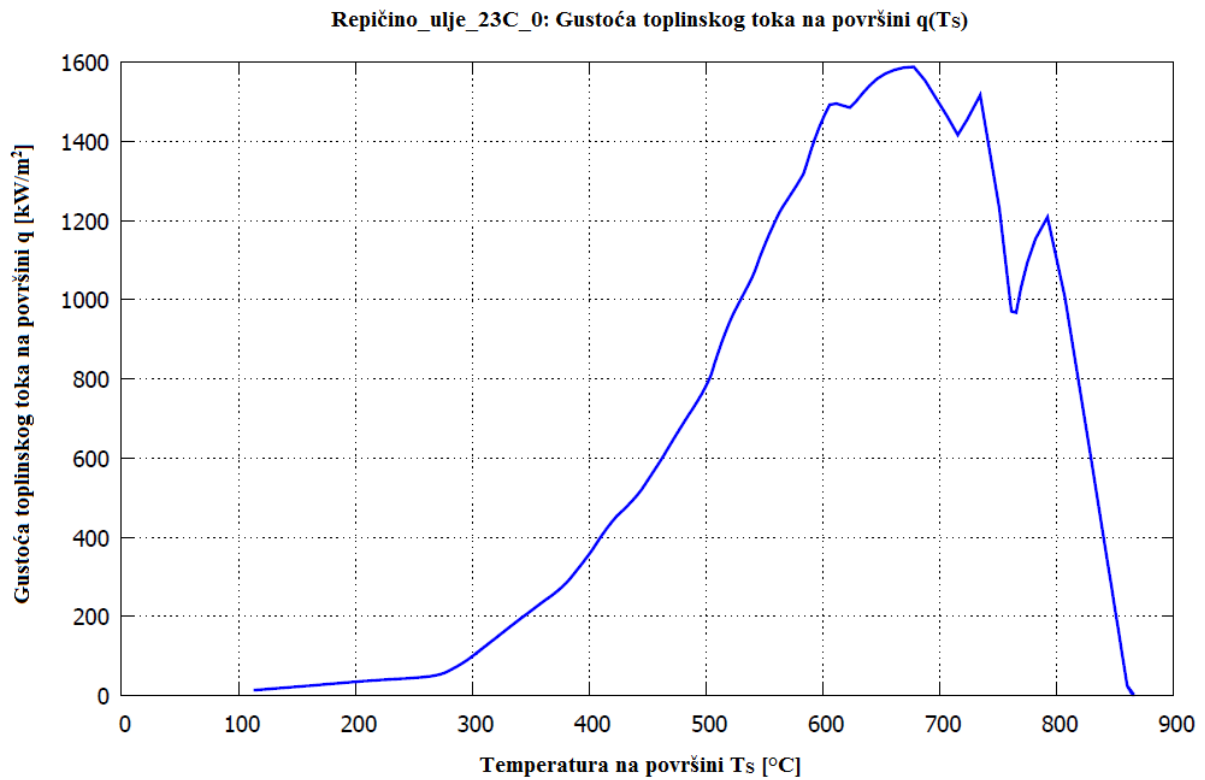
Slika 47. Zavisnost koefficienta prijelaza topline o vremenu za repičino ulje



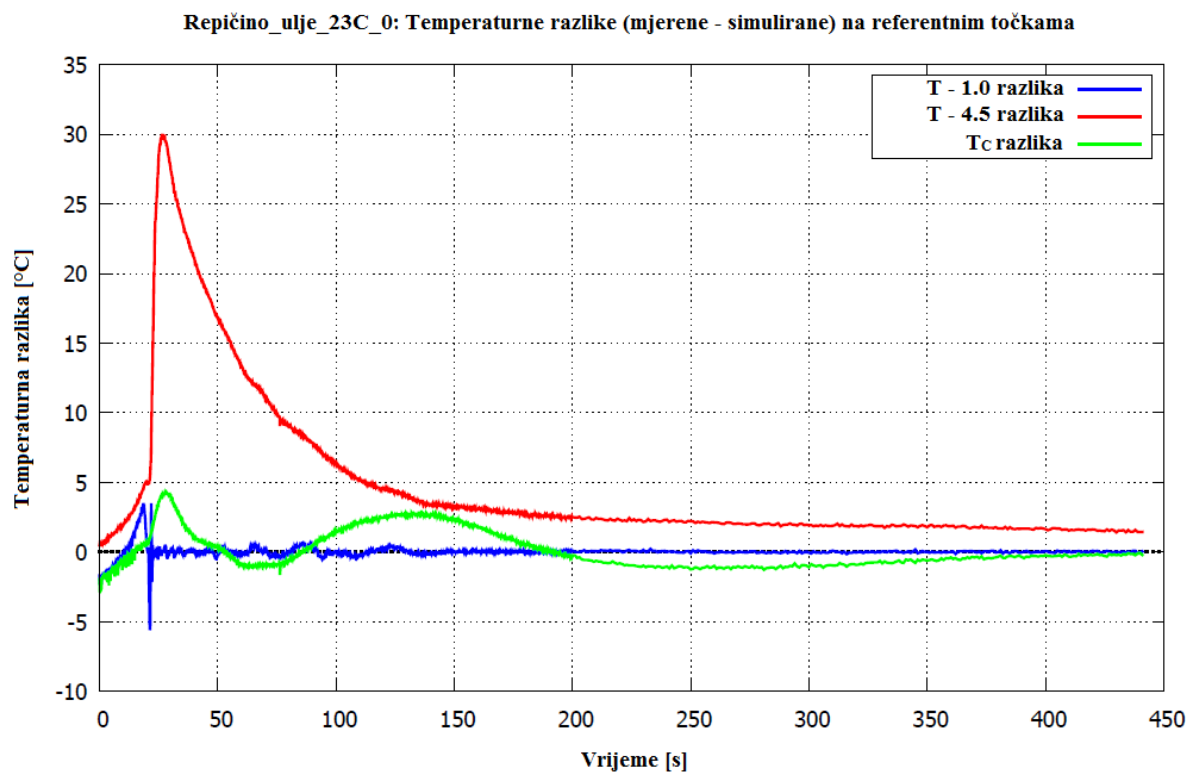
Slika 48. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o temperaturi za repičino ulje



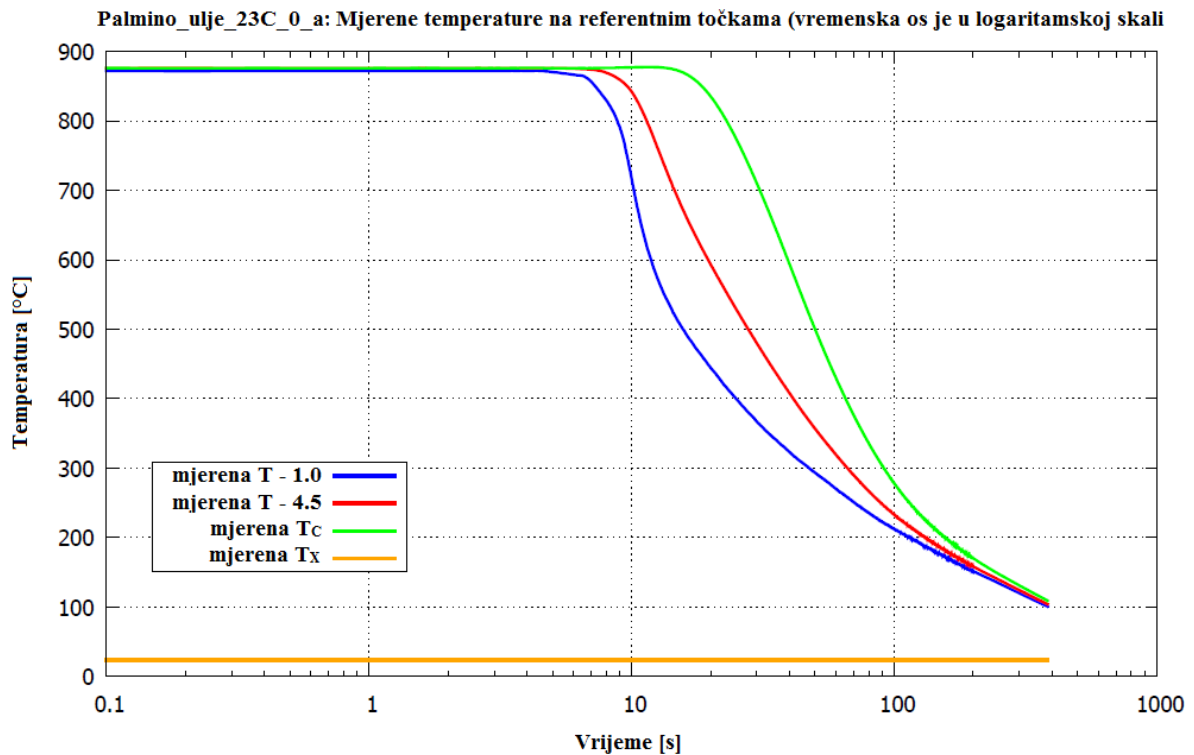
Slika 49. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za repičino ulje



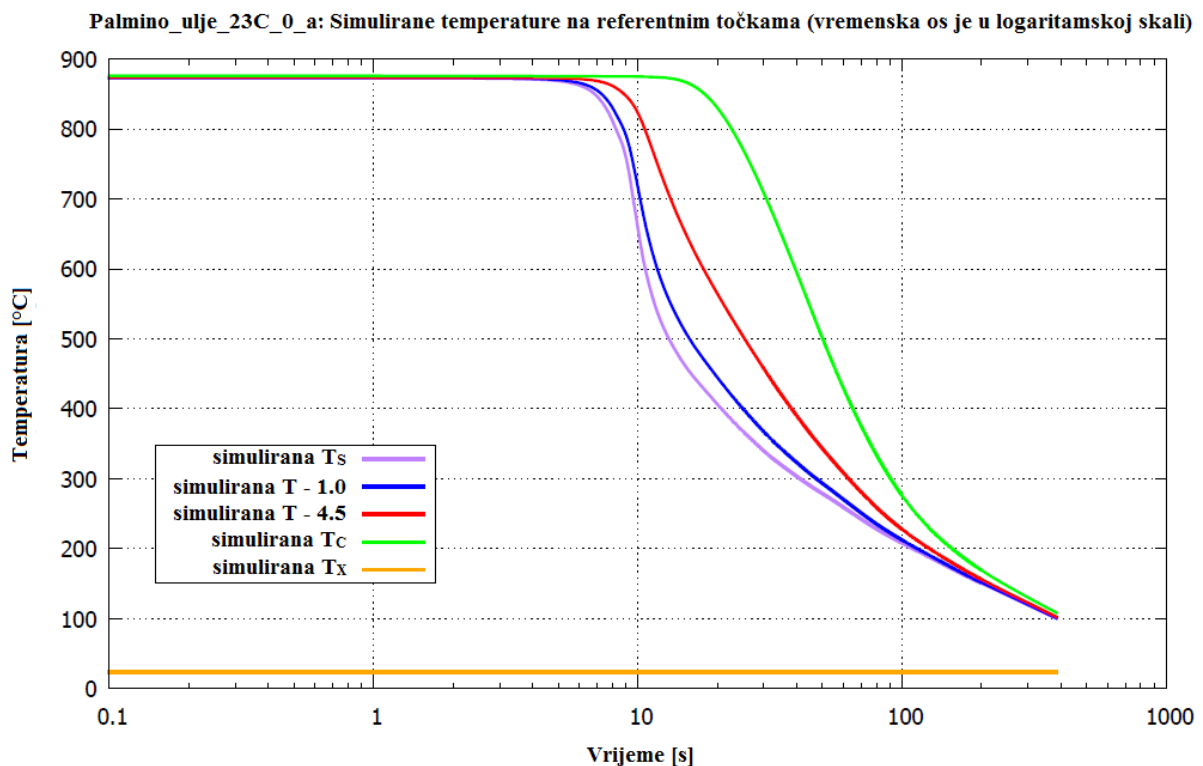
Slika 50. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za repiçino ulje



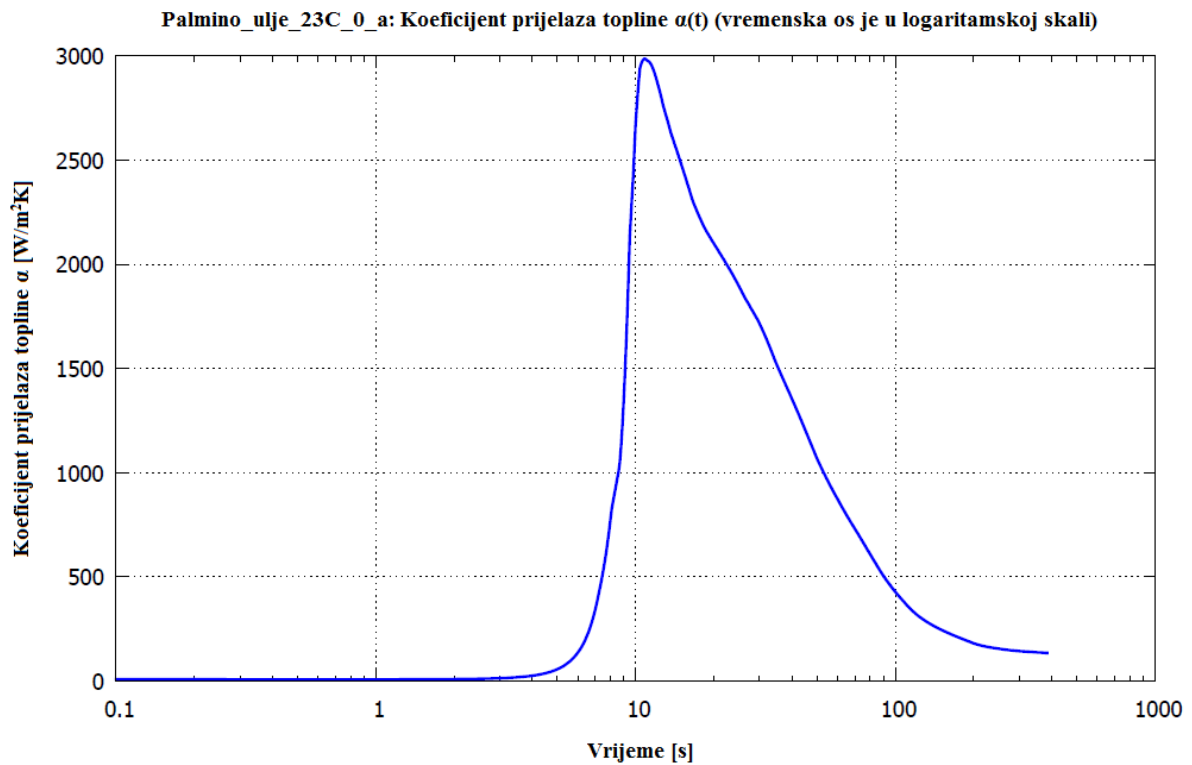
Slika 51. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za repiçino ulje



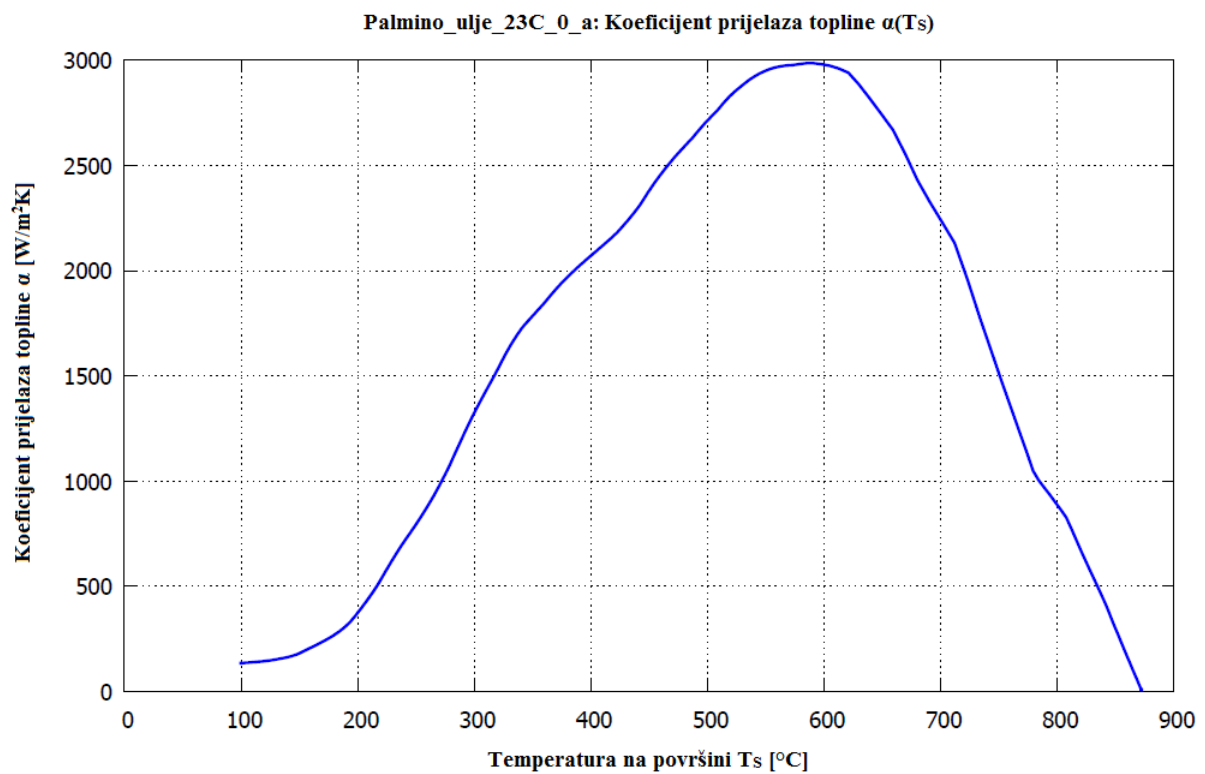
Slika 52. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u palminom ulju



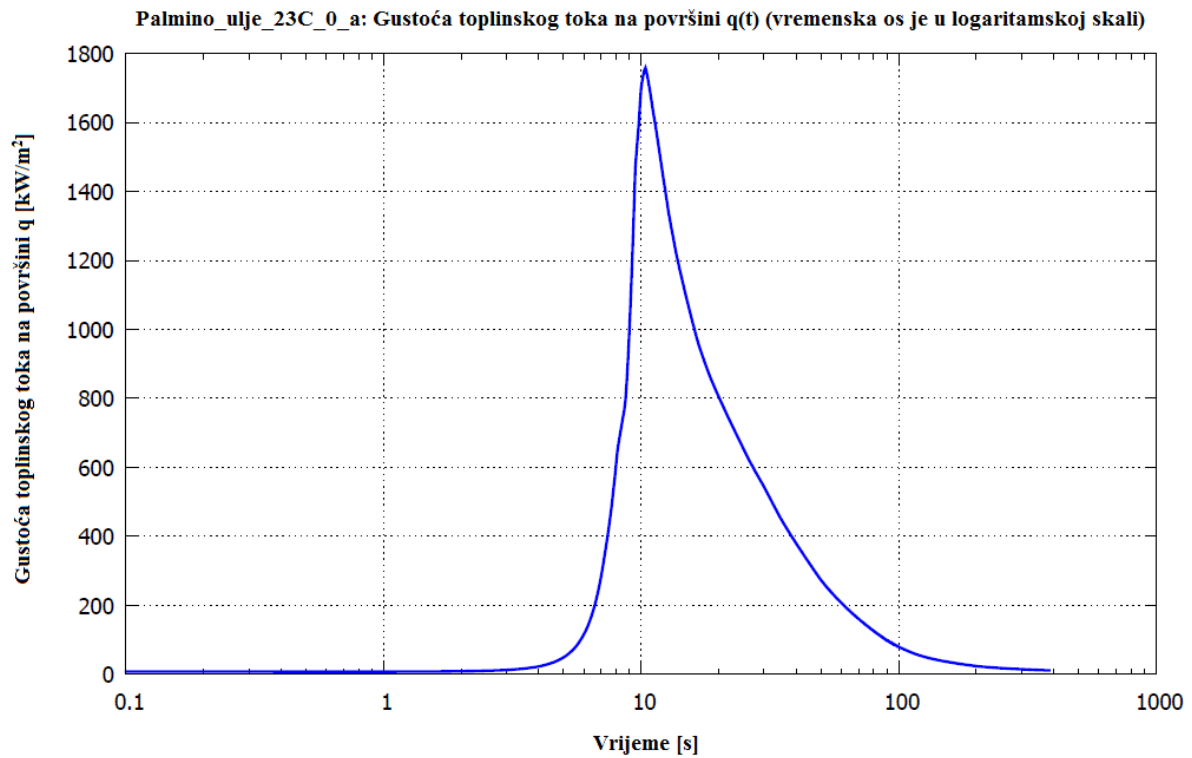
Slika 53. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u palminom ulju



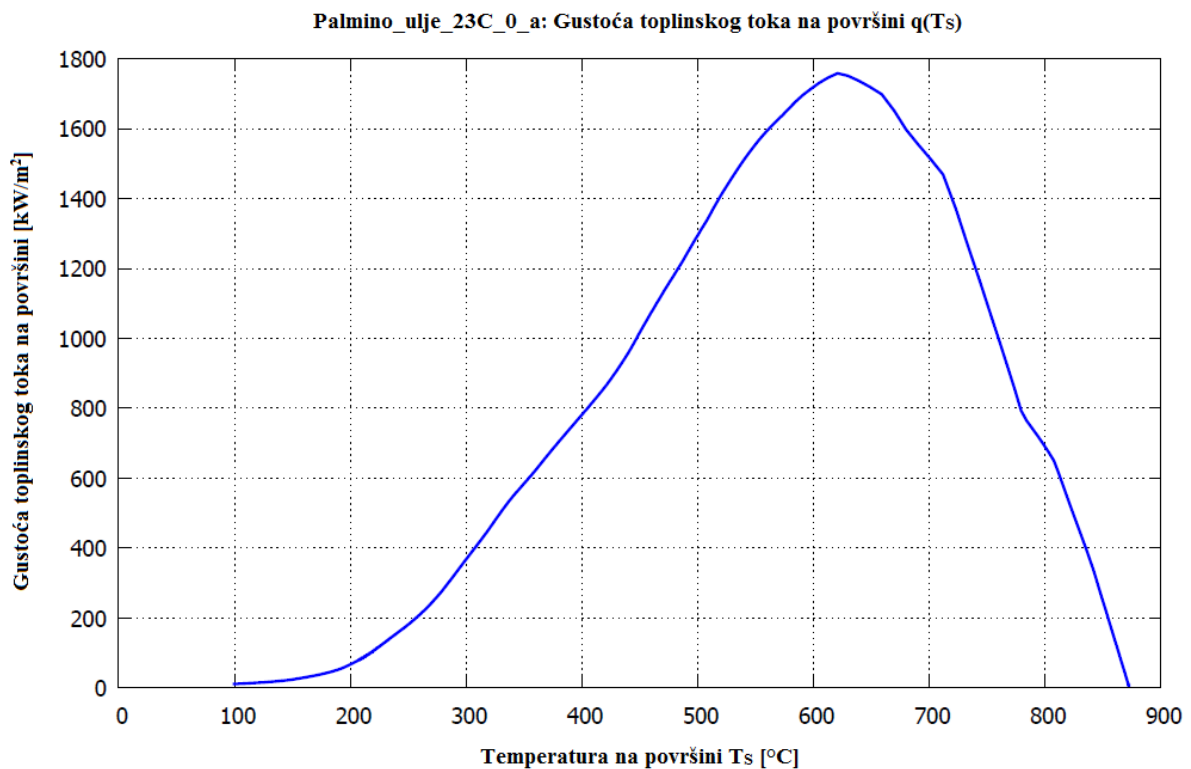
Slika 54. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o vremenu za palmino ulje



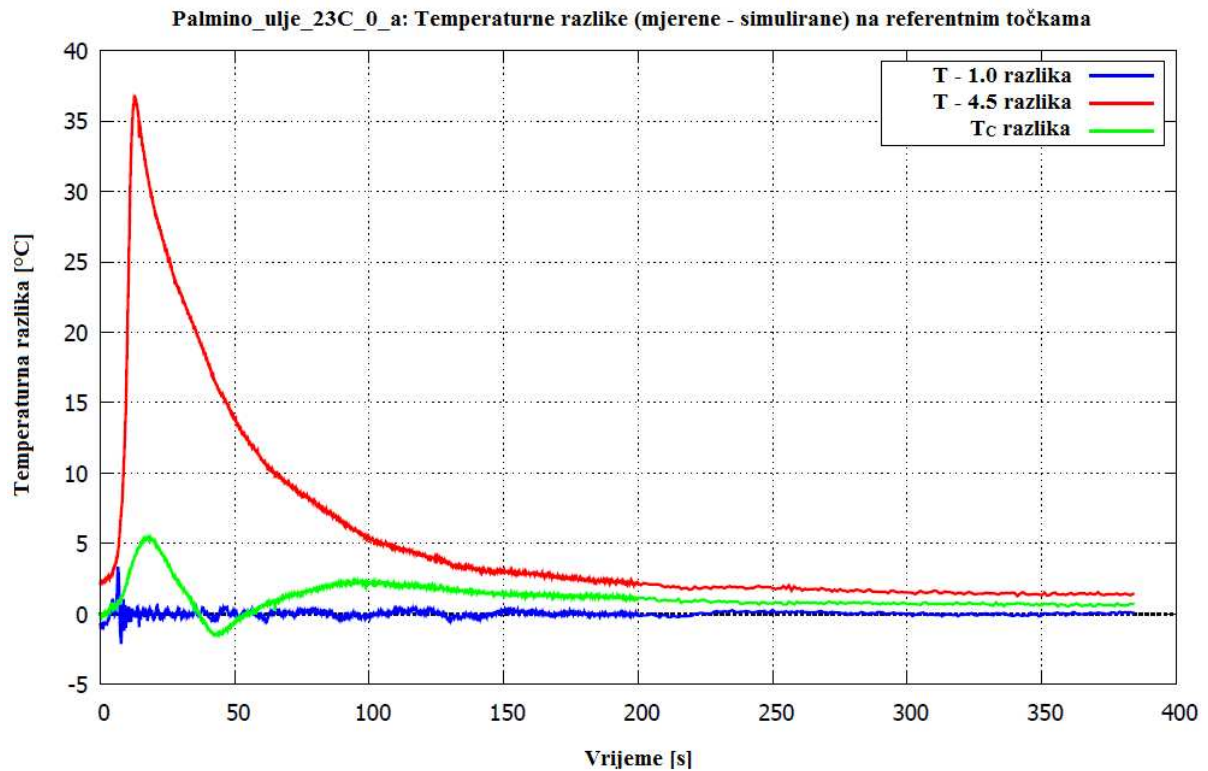
Slika 55. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o temperaturi za palmino ulje



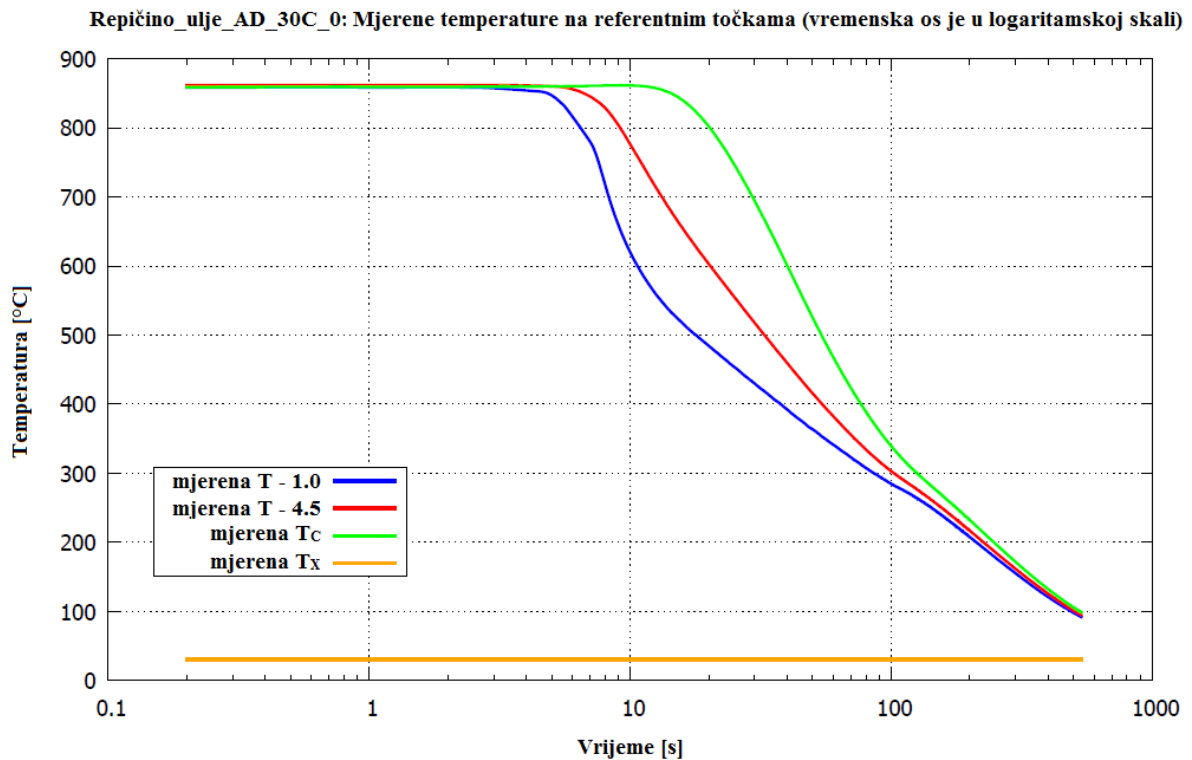
Slika 56. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za palmino ulje



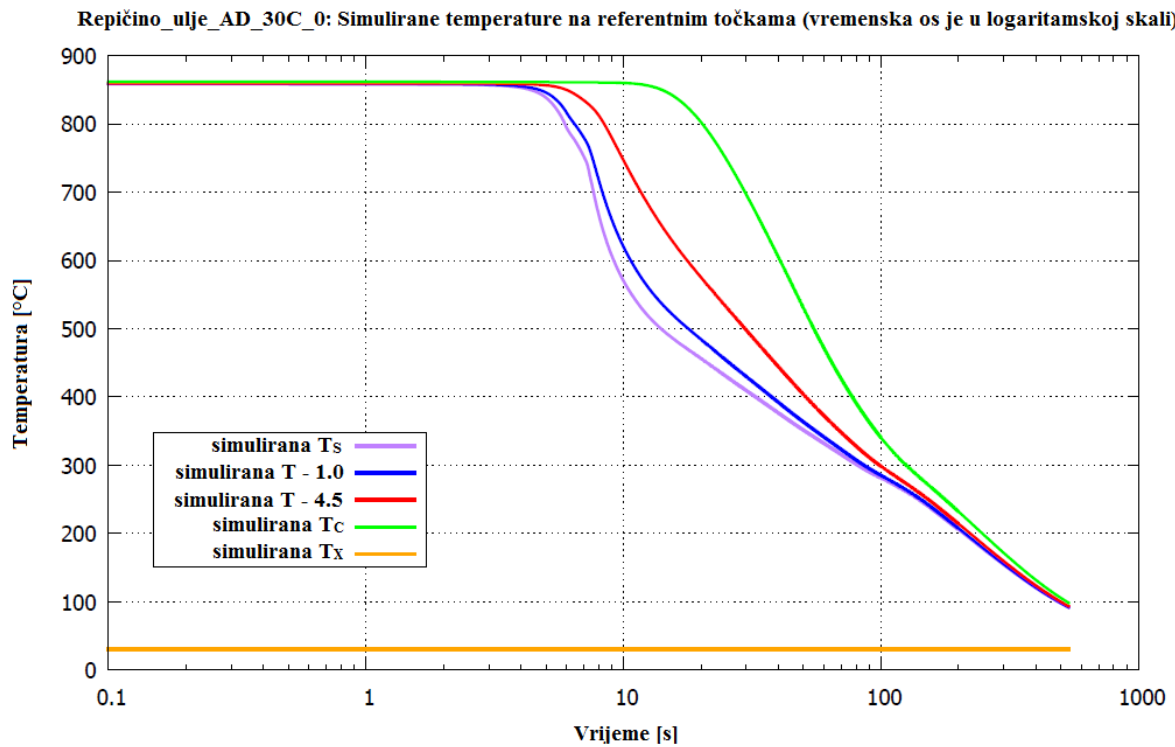
Slika 57. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za palmino ulje



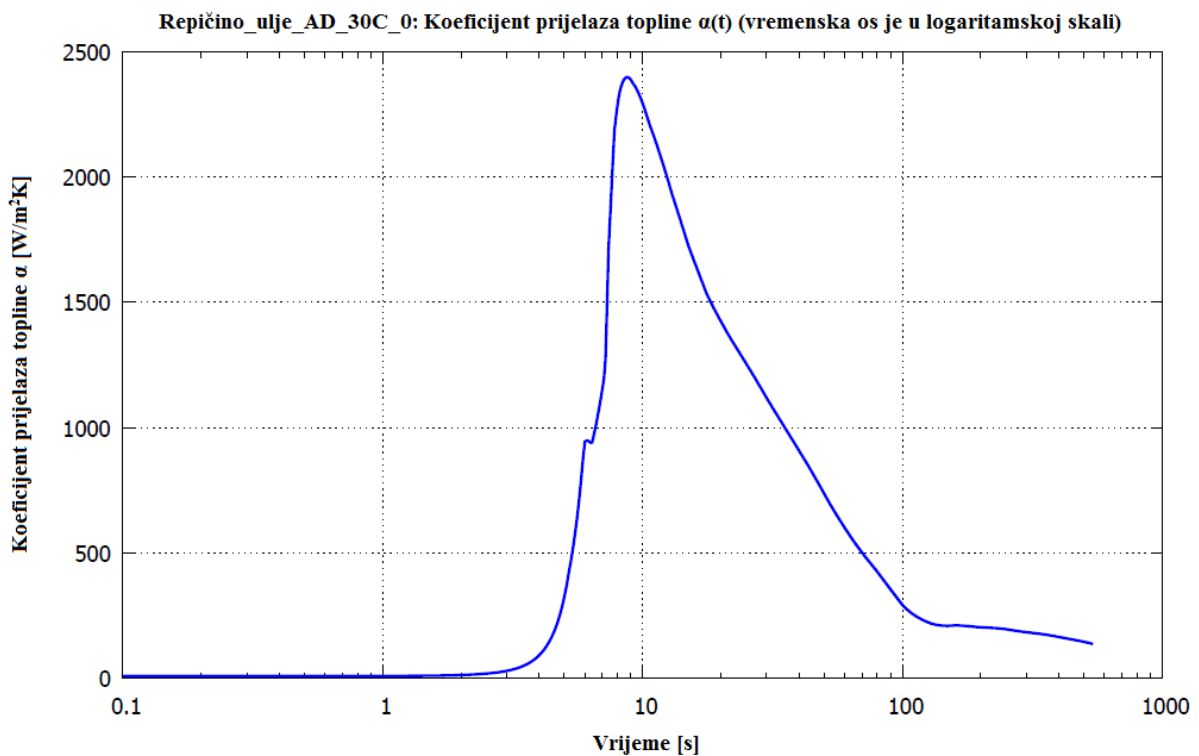
Slika 58. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za palmino ulje



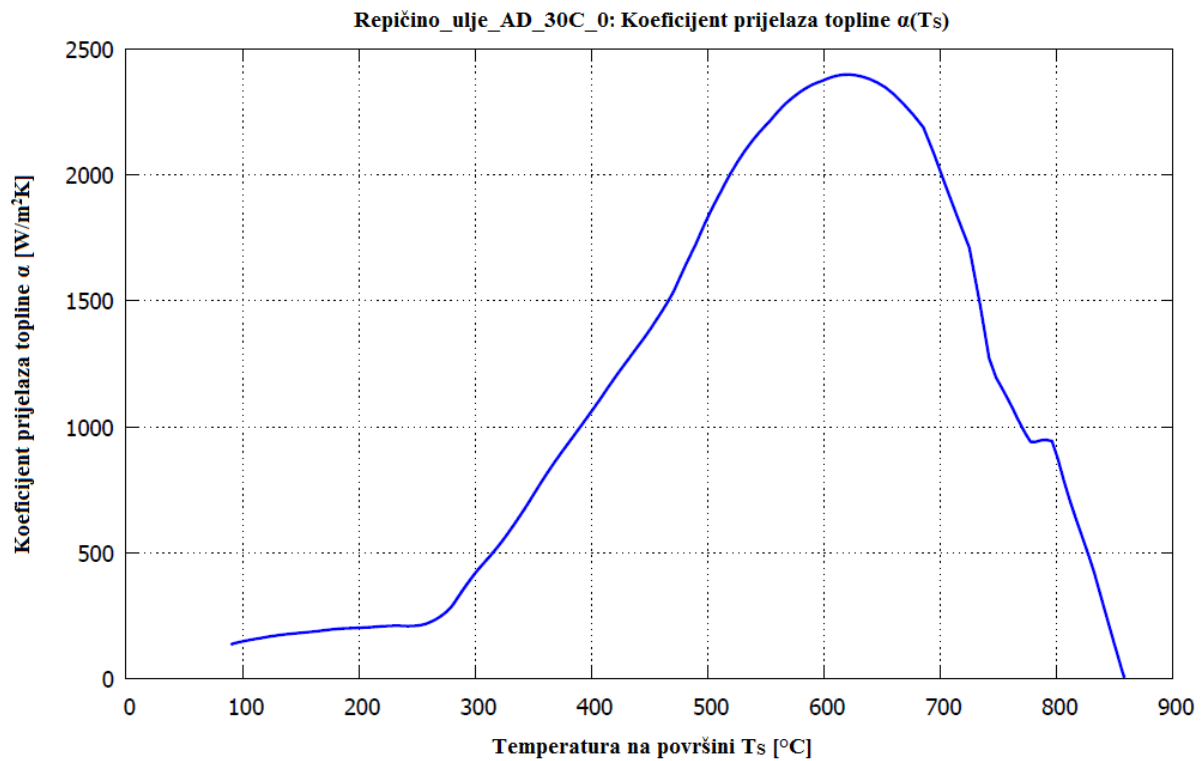
Slika 59. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Lišćić/Petrofer probe u repičinom ulju s aditivom



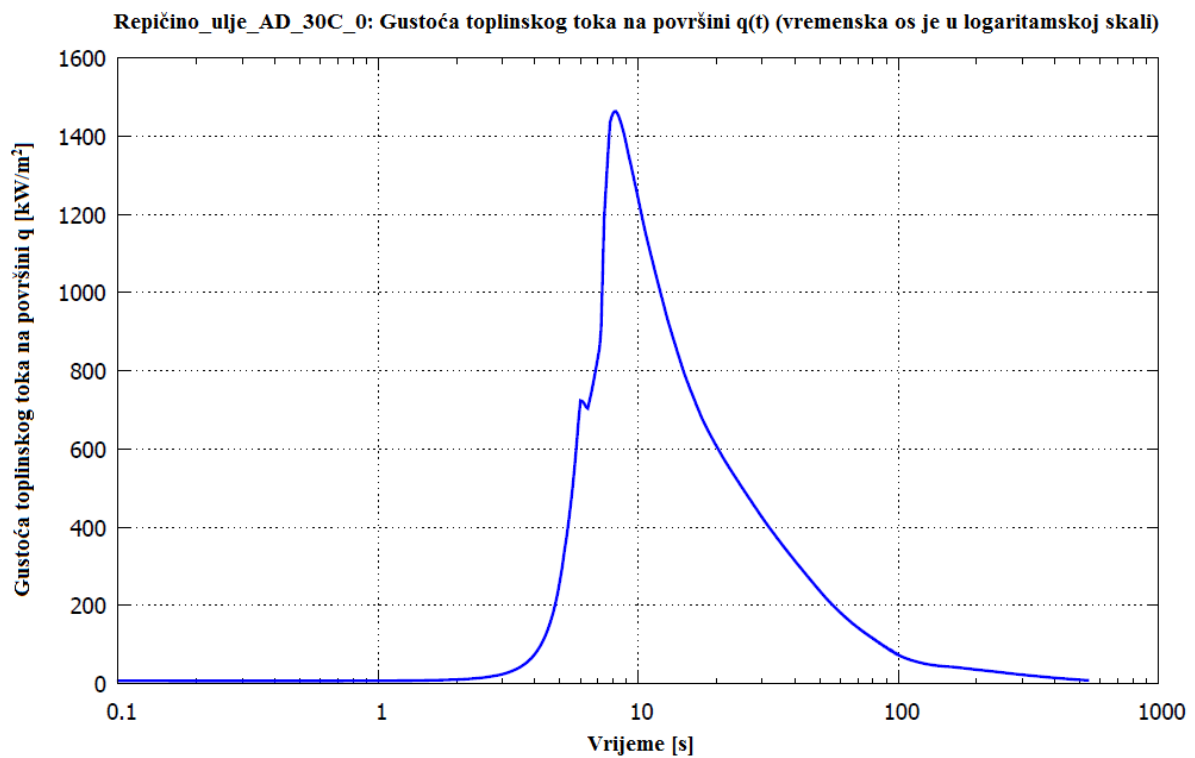
Slika 60. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u repičinom ulju s aditivom



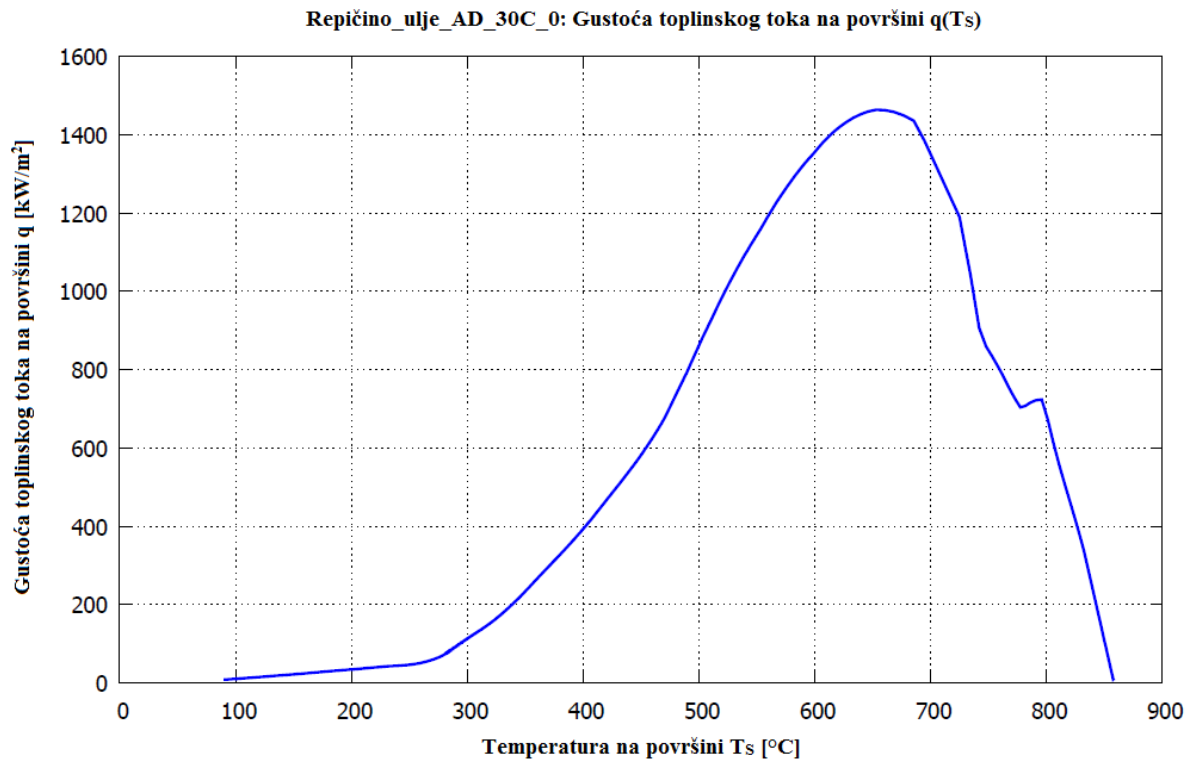
Slika 61. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o vremenu za repičino ulje s aditivom



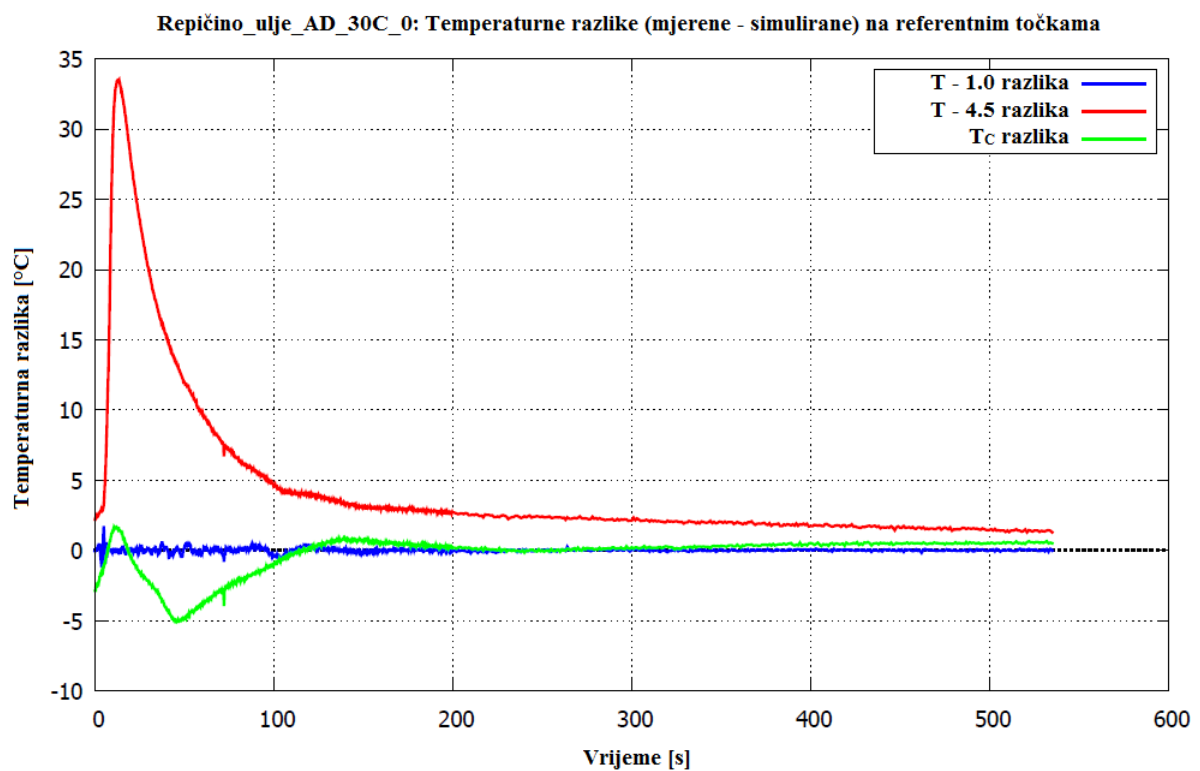
Slika 62. Zavisnost koefficienta prijelaza topline o temperaturi za repiçino ulje s aditivom



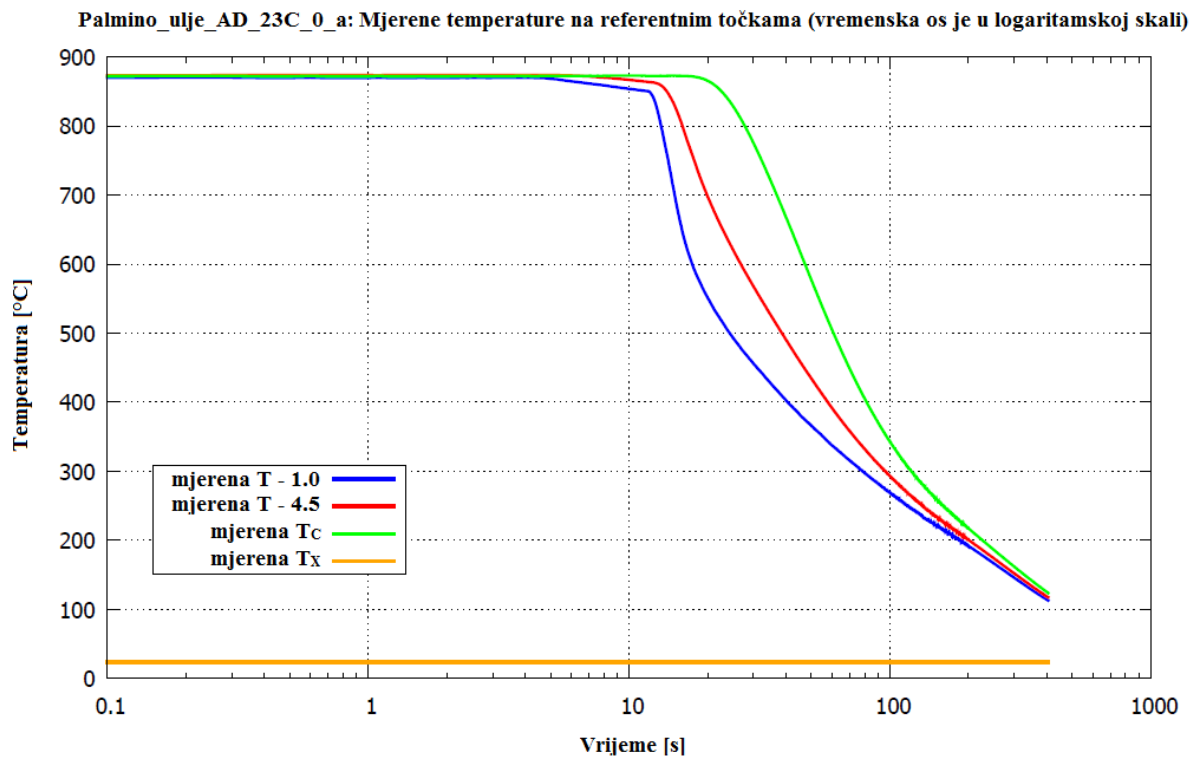
Slika 63. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za repiçino ulje s aditivom



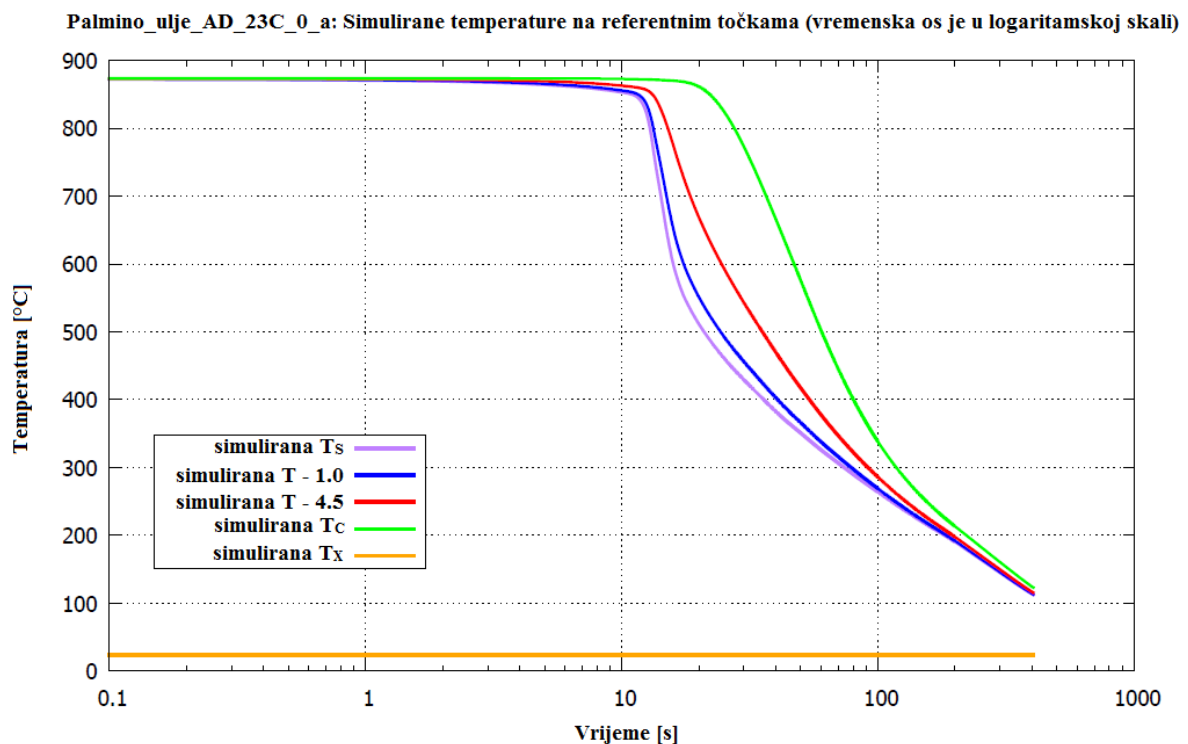
Slika 64. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za repičino ulje s aditivom



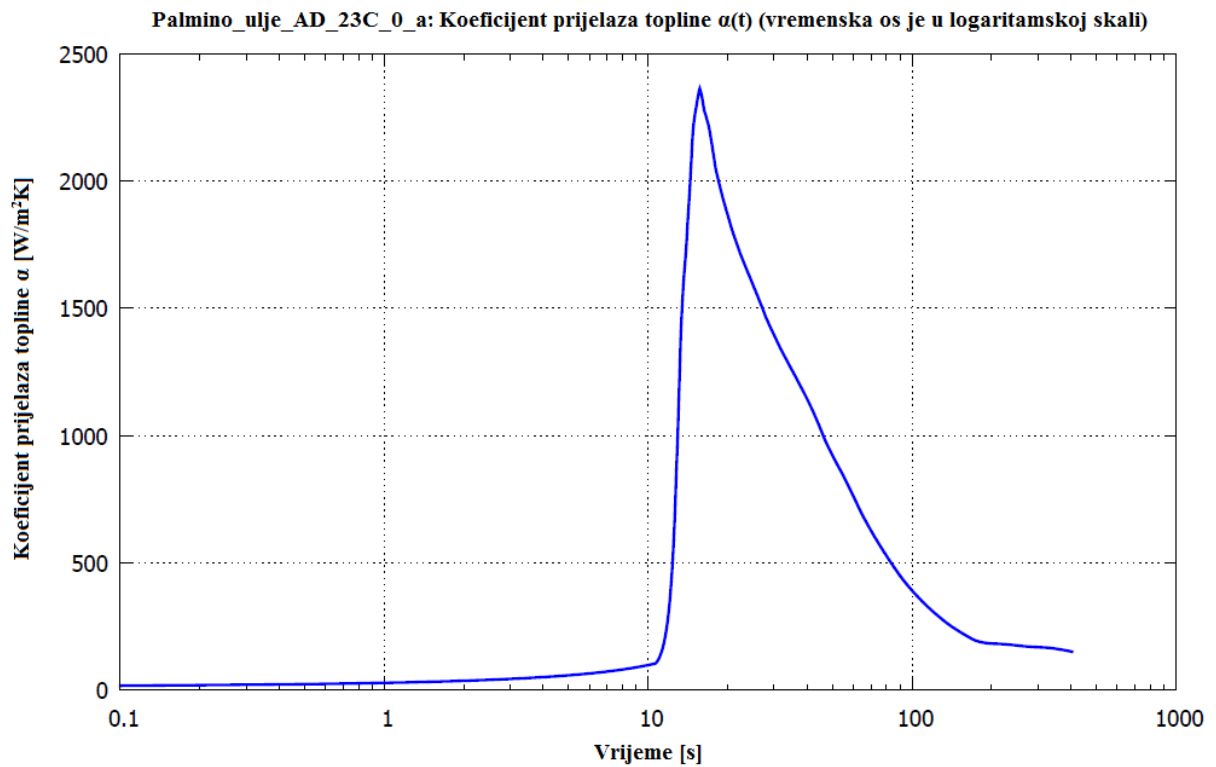
Slika 65. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za repičino ulje s aditivom



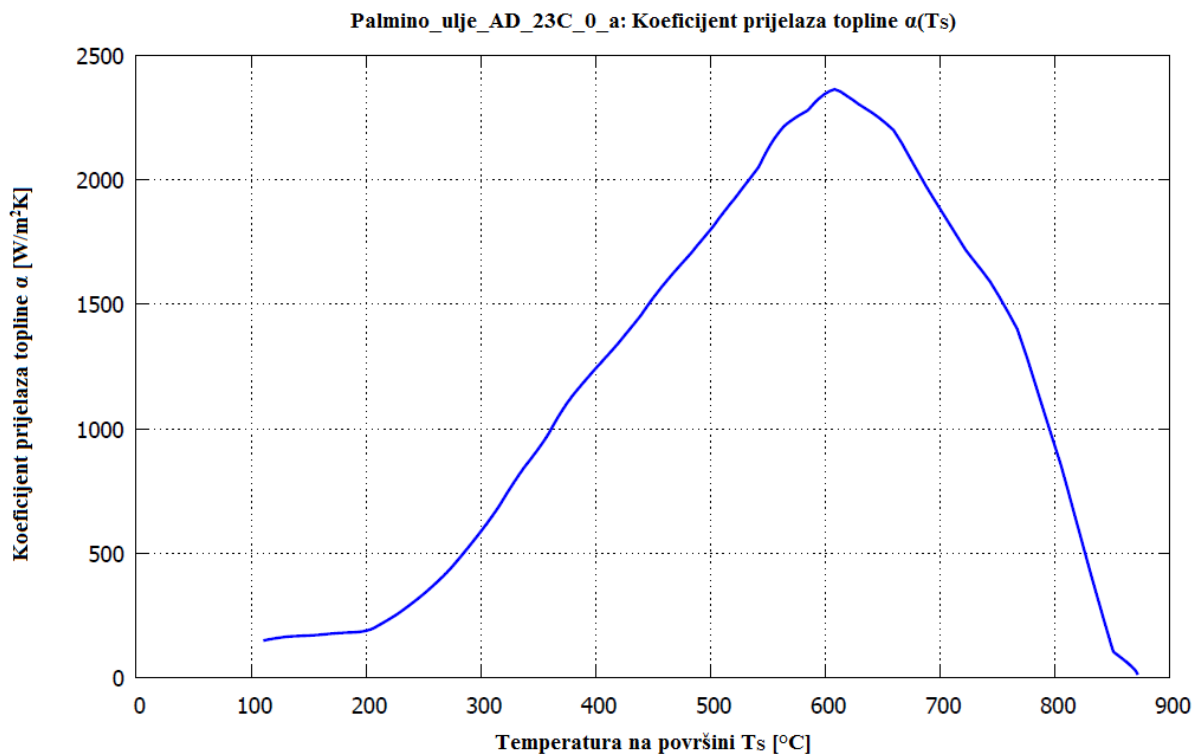
Slika 66. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u palminom ulju s aditivom



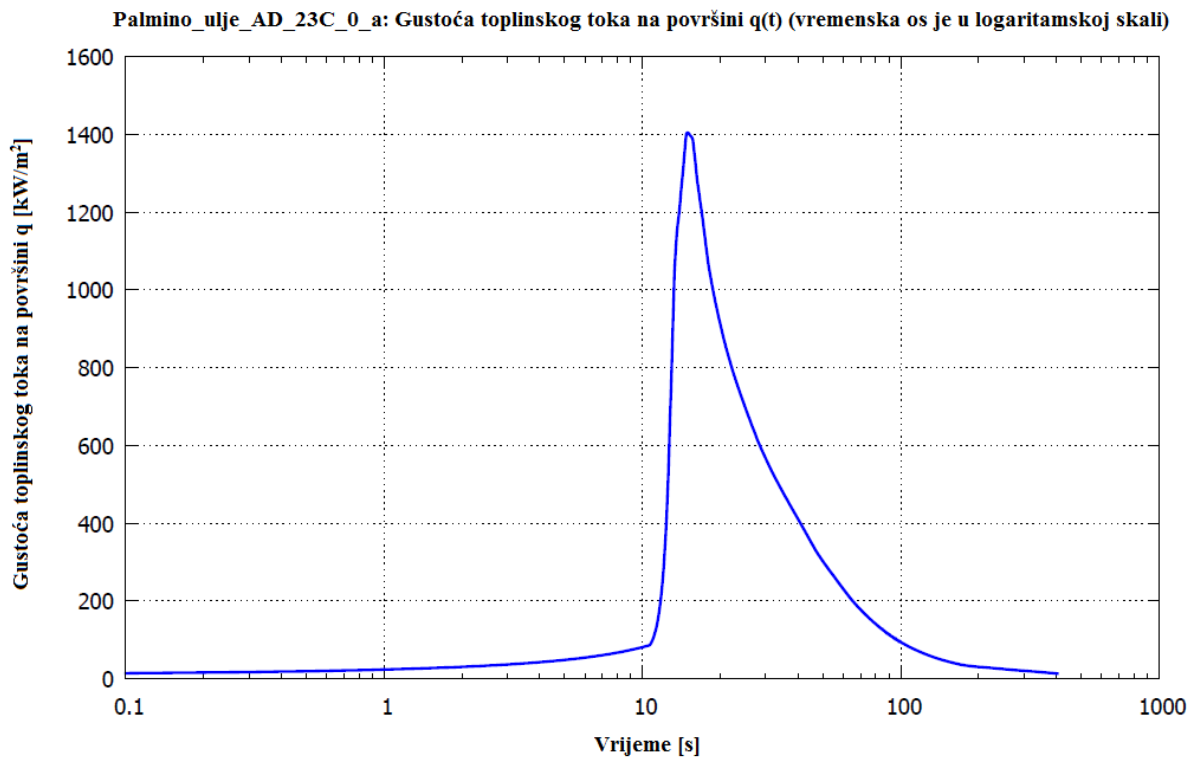
Slika 67. Simuliranje vrijednosti promjene temperature u ovisnosti o vremenu za ohlađivanje Liščić/Petrofer probe u palminom ulju s aditivom



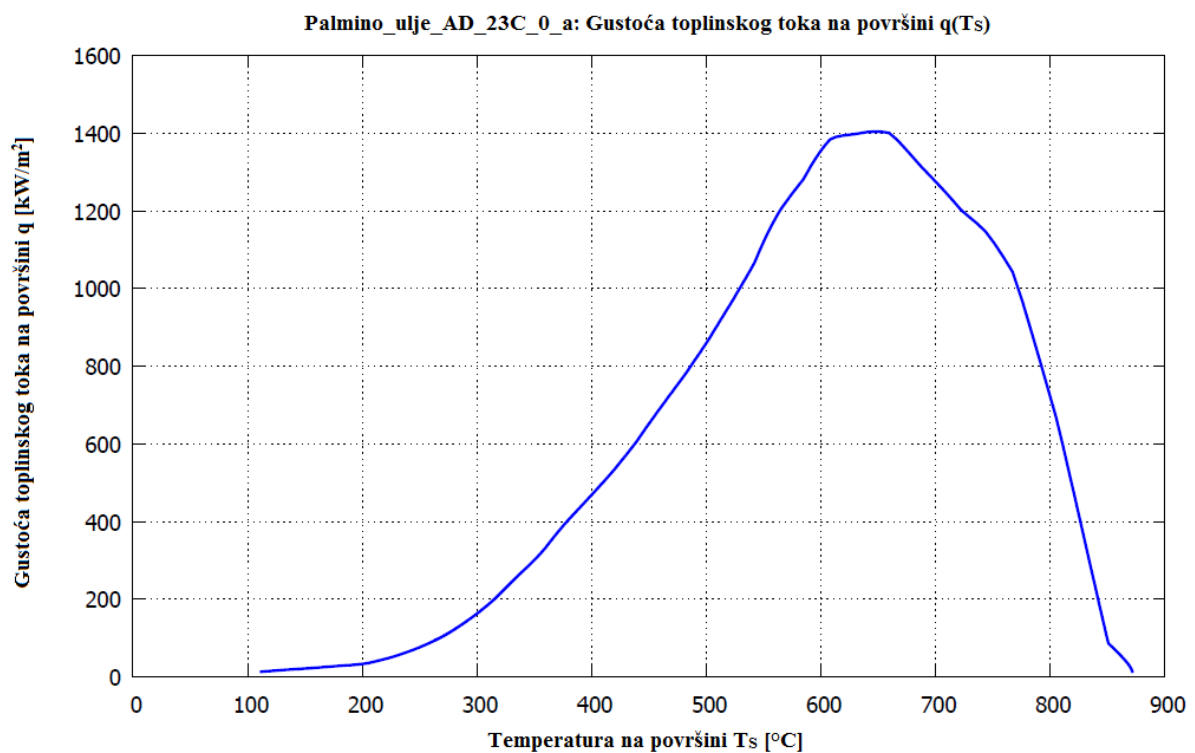
Slika 68. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o vremenu za palmino ulje s aditivom



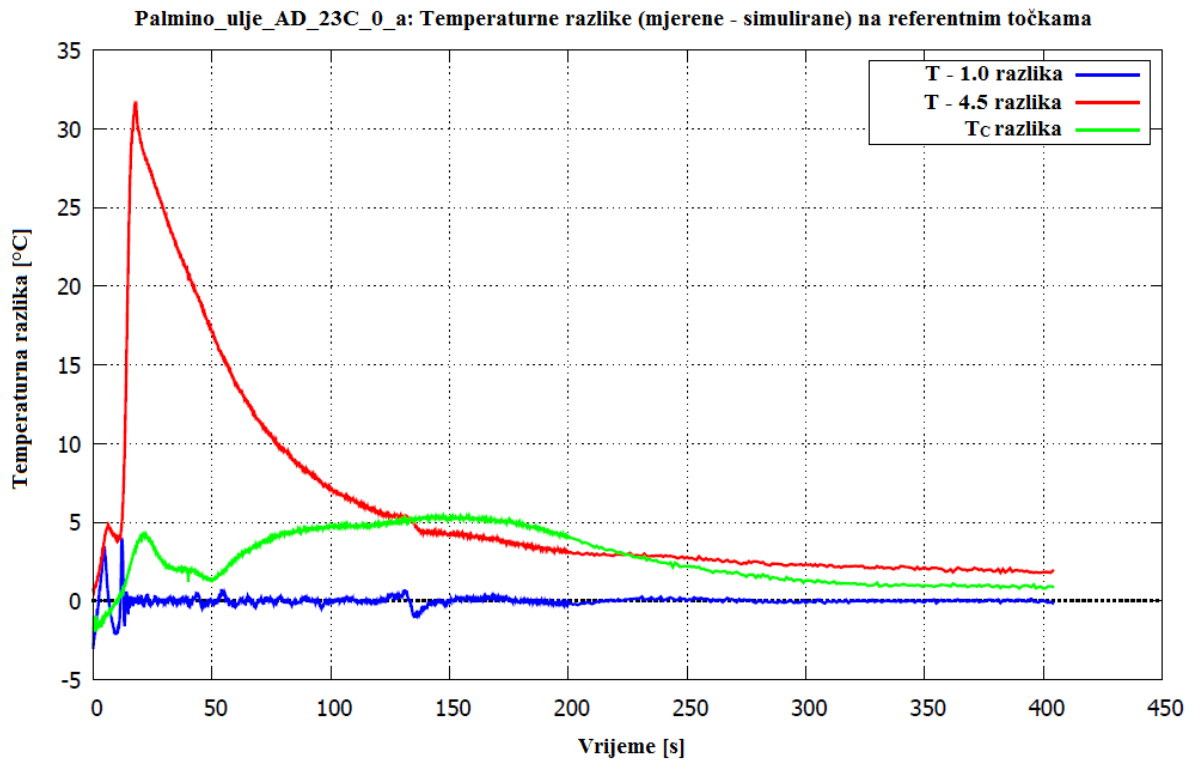
Slika 69. Zavisnost koeficijenta prijelaza topline o temperaturi za palmino ulje s aditivom



Slika 70. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o vremenu za palmino ulje s aditivom



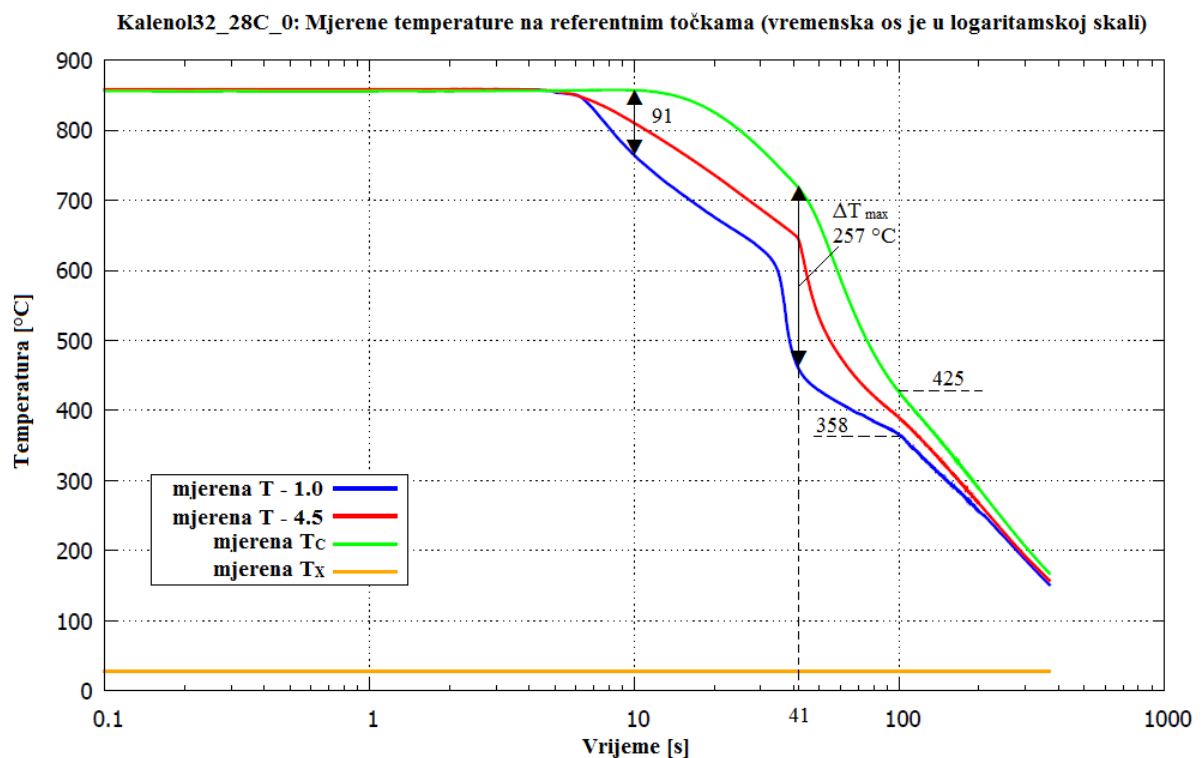
Slika 71. Gustoća toplinskog toka na površini u ovisnosti o temperaturi na površini za palmino ulje s aditivom



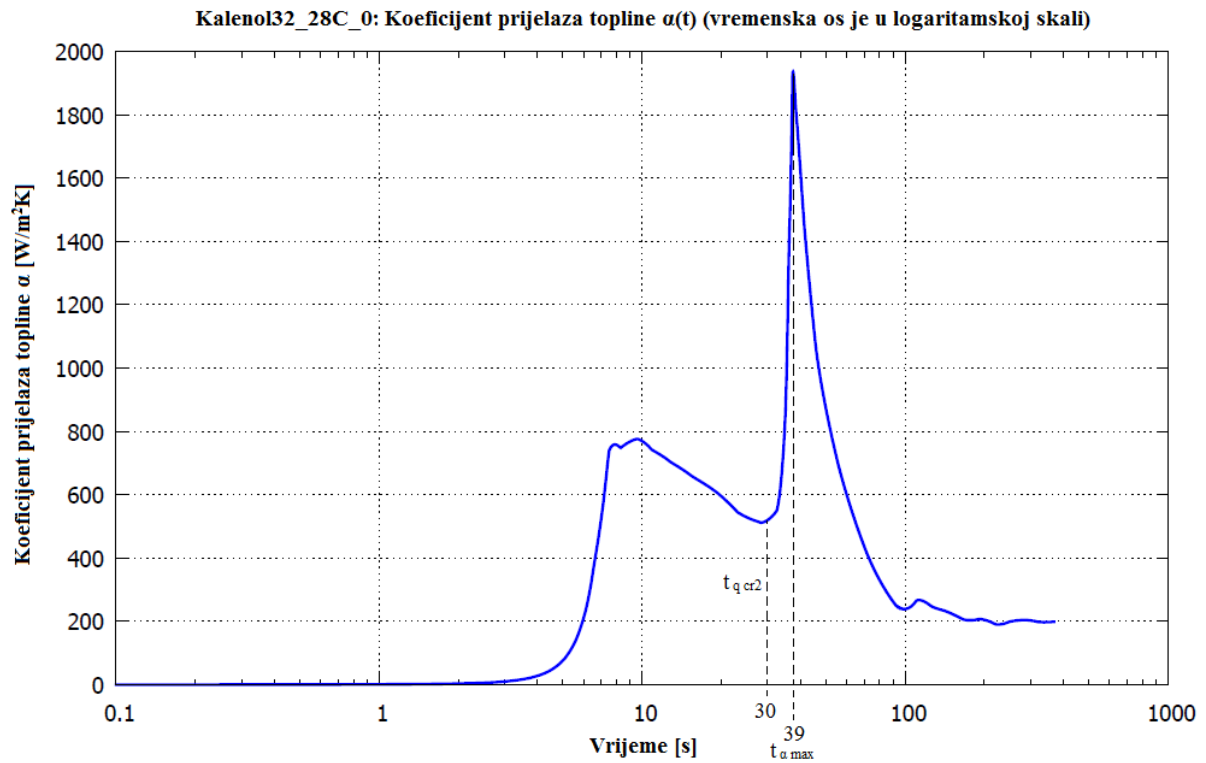
Slika 72. Temperaturna razlika između mjenjenih i simuliranih vrijednosti za palmino ulje s aditivom

7.4 Rezultati eksperimentalnih pokusa snimljenih Liščić/Petrofer probom s prikazanim karakterističnim kriterijima

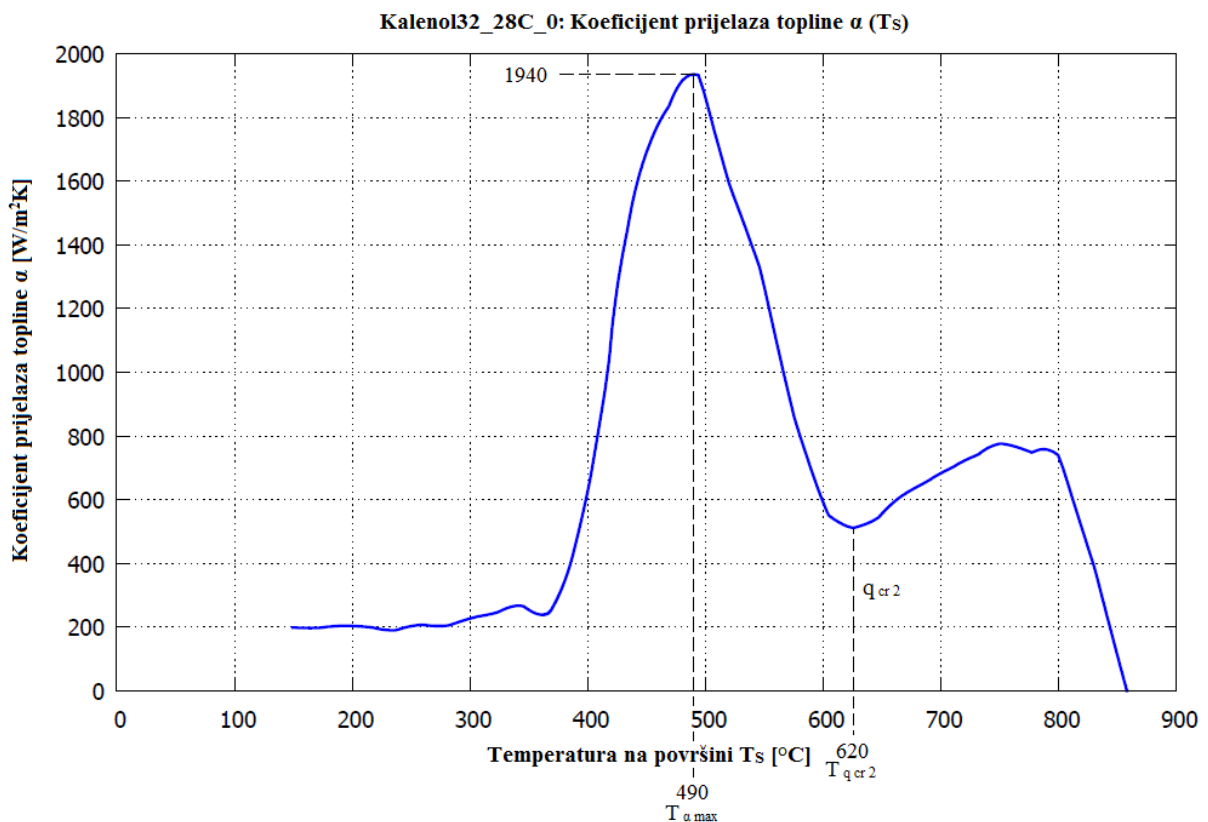
Kod sredstva za gašenje koja imaju istaknutu fazu parnog omotača (kao kod slučaja mineralnog ulja Kalenol 32 – slike 73-76) može se uočiti prekretnica između parnog omotača i vrenja (druga kritična gustoća toplinskog toka q_{cr2}). Najvažnije svojstvo svakog procesa gašenja je dinamika odvođenja topline koja se najbolje prikazuje promjenom temperature. Ranije spomenuti kriteriji uključuju tri sljedeće temperature: ΔT_{10} , ΔT_{max} i ΔT_{100} . Temperatura 10 s nakon uranjanja (ΔT_{10}) prikazuje koliko brzo djeluje sredstvo za gašenje. Maksimalna temperatura (ΔT_{max}) je od najveće važnosti, prikazuje maksimalna razvijena toplinska naprezanja tijekom procesa gašenja. Trenutak kada se postigne ΔT_{max} je također važan jer temperatura kod 1 mm ispod površine ovisi o tome. Ako je temperatura u trenutku ΔT_{max} manja od temperature Ms relevantnog čelika, strukturna bi se naprezanja zbog martenzitne transformacije mogla dodati maksimalnim toplinskim naprezanjima i tada su moguće deformacije što može dovesti do pucanja. Temperatura ΔT_{100} 100 s nakon uranjanja daje grube informacije koliko dugo će trajati proces gašenja. Ranije opisane informacije koje su rezultat svakog ispitivanja Liščić/Petrofer probom, ne mogu se dobiti malim laboratorijskim probama.



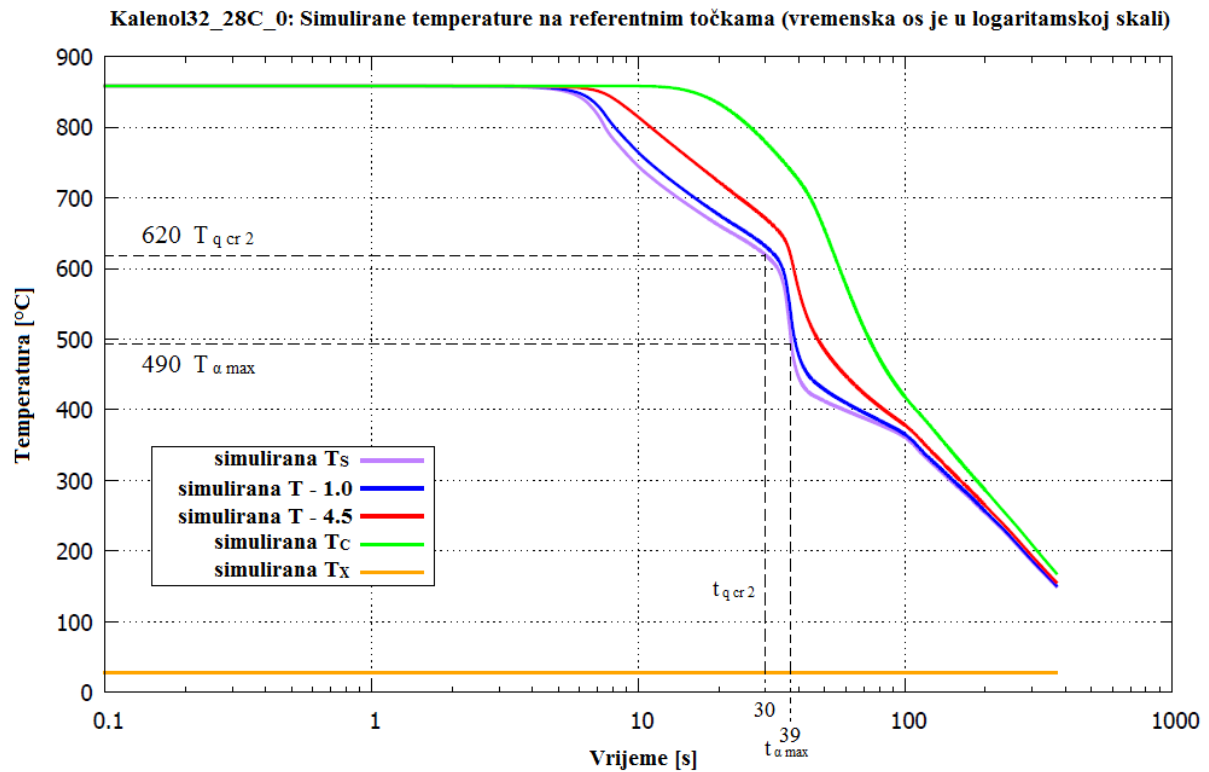
Slika 73. Temperatura u ovisnosti o vremenu za gašenje u ulju Kalenol 32



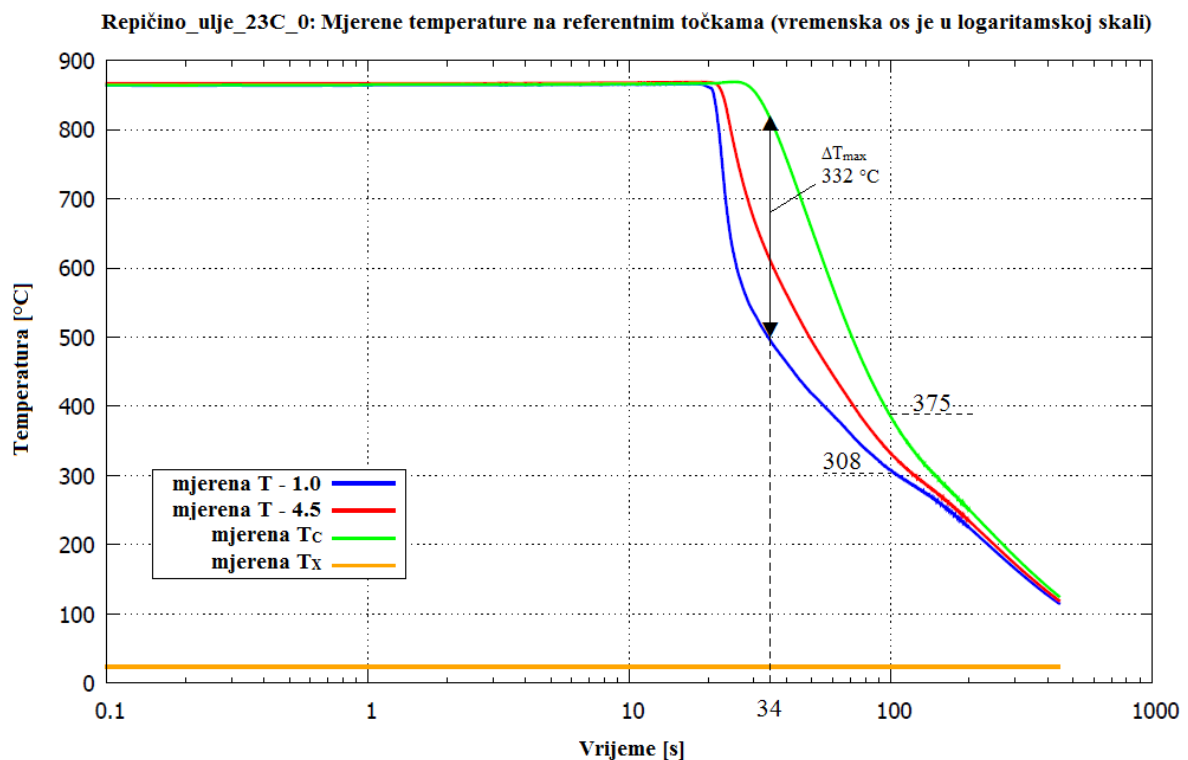
Slika 74. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o vremenu za gašenje u ulju Kalenol 32



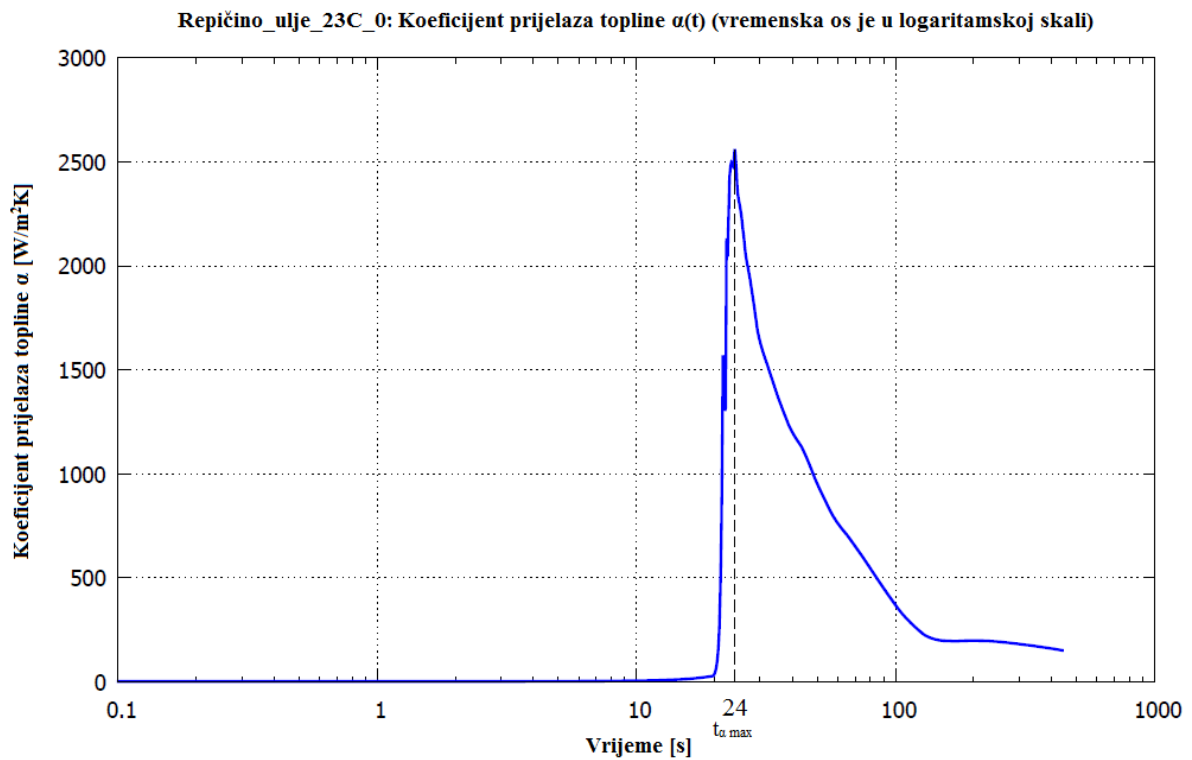
Slika 75. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi na površini za gašenje u ulju Kalenol 32



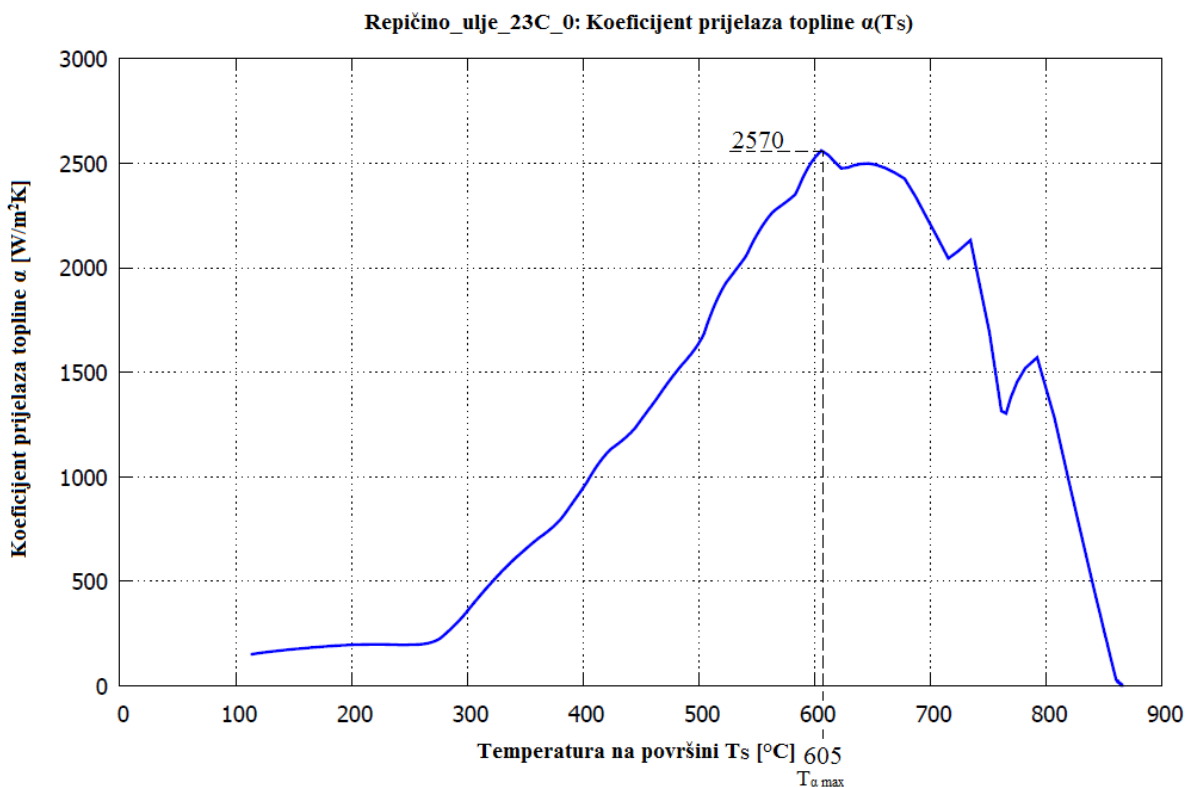
Slika 76. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za gašenje u ulju Kalenol 32



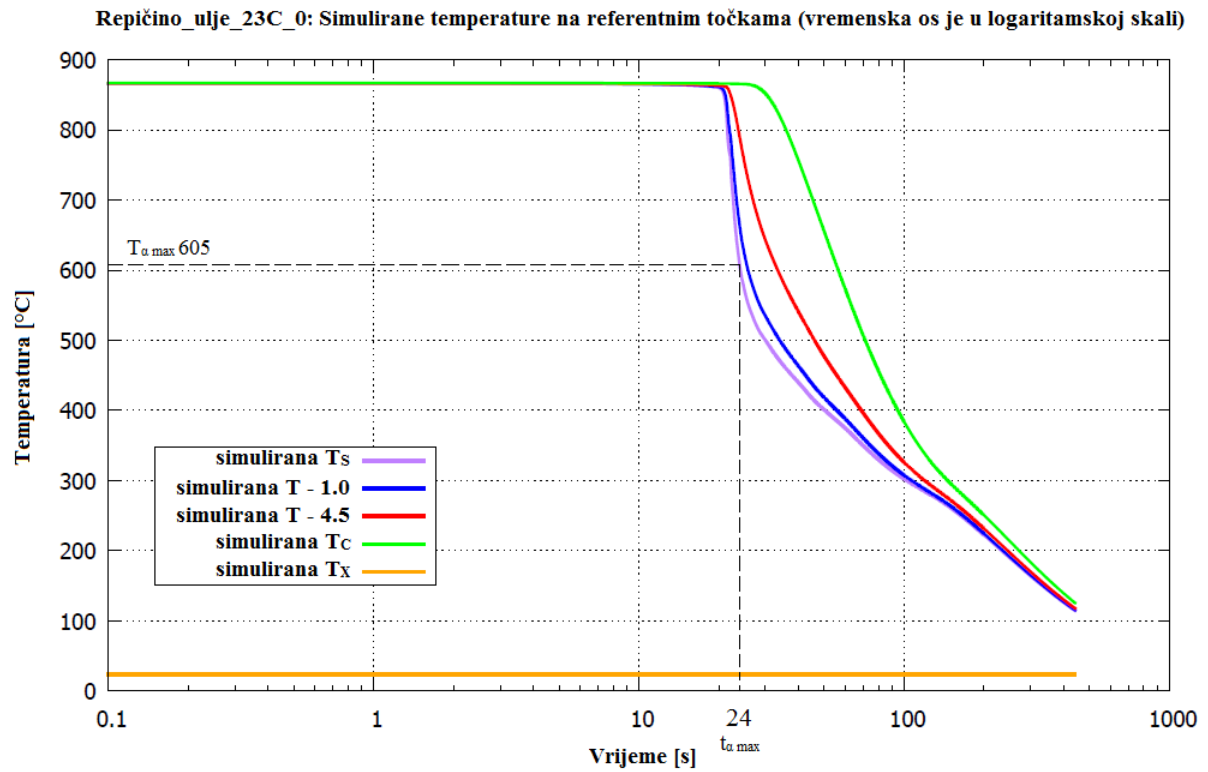
Slika 77. Temperatura u ovisnosti o vremenu za gašenje u repičinom ulju



Slika 78. Koefficient prijelaza topline u ovisnosti o vremenu za gašenje u repičinom ulju



Slika 79. Koefficient prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi na površini za gašenje u repičinom ulju



Slika 80. Temperaturna razlika između mjerenih i simuliranih vrijednosti za gašenje u repičinom ulju

7.5 Usporedba mineralnog ulja i dva biljna ulja

7.5.1 Usporedba mineralnog ulja Kalenol 32 i biljnog repičinog ulja pri sobnoj temperaturi u stanju mirovanja

Tablica 8. Usporedba mineralnog ulja Kalenol 32 i biljnog repičinog ulja

	Kalenol_32_28C_0	Repičino_ulje_23C_0	Mjerna jedinica
ΔT_{10}	91	0	°C
$t_{\alpha \max}$	39	24	s
ΔT_{\max}	257 nakon 41 s	332 nakon 34 s	°C
α_{\max}	1940	2570	W/m ² K
$T_{\alpha \max}$	490	605	°C
ΔT_{100}	425 – 358 = 67	375 – 308 = 67	°C

Mineralno ulje Kalenol 32 ima karakterističnu fazu parnog omotača (slika 75) koja se mijenja u fazu vrenja (druga kritična gustoća toplinskog toka q_{cr2}) pri temperaturi od 620 °C nakon 30 s (slika 76).

Biljno repičino ulje nema fazu parnog omotača (slika 79). Rezultati prikazani u tablici 8 prikazuju sasvim različitu dinamiku odvođenja topline za Kalenol 32 i za repičino ulje, što je vidljivo kada uspoređujemo sliku 73 i sliku 77. Kalenol 32 reagira brže, ali je nakon toga njegovo hlađenje sporije nego hlađenje repičinog ulja. Kod repičinog ulja vrijeme da se postigne maksimalni koeficijent prijelaza topline ($t_{\alpha \max}$) je bitno manje, događa se već kod viših temperatura, i njegova maksimalna vrijednost je 32 % veća nego kod Kalenol 32 ulja. Maksimalna temperatura (ΔT_{\max}) je veća kod repičinog ulja, a temperatura u trenutku 100 s (ΔT_{100}) jednaka je kao i kod Kalenol 32 ulja ali događa se pri malo nižim temperaturama.

7.5.2 Usporedba mineralnog ulja Kalenol 32 i biljnog palminog ulja pri sobnoj temperaturi u stanju mirovanja

Tablica 9. Usporedba mineralnog ulja Kalenol 32 i biljnog palminog ulja

	Kalenol_32_28C_0	Palmino_ulje_23C_0_a*	Mjerna jedinica
ΔT_{10}	91	174	°C
$t_{\alpha \max}$	39	11	s
ΔT_{\max}	257 nakon 41 s	390 nakon 19 s	°C
α_{\max}	1940	3000	W/m ² K
$T_{\alpha \max}$	490	590	°C
ΔT_{100}	425 – 358 = 67	275 – 211 = 64	°C

* Ponavljanje pokusa

Palmino ulje također nema fazu parnog omotača. Rezultati iz tablice 9 govore sljedeće. Palmino ulje oštrije ohlađuje u usporedbi s Kalenol 32 nego s repičinim uljem. Reagira mnogo brže. Vrijeme da se postigne maksimalna vrijednost koeficijenta prijelaza topline ($t_{\alpha \max}$) je 3,5 puta manje. Maksimalna temperatura (ΔT_{\max}) je 52 % veća i nastupa 22 s ranije. Maksimalna vrijednost koeficijenta prijelaza topline (α_{\max}) je 55 % veća. Temperatura u trenutku 100 s (ΔT_{100}), iako skoro jednaka kao i kod Kalenol 32, događa se pri mnogo nižim temperaturama.

7.6 Utjecaj antioksidans aditiva na biljna ulja

7.6.1 Usporedba palminog ulja bez aditiva i palminog ulja sa aditivom pri sobnoj temperaturi u stanju mirovanja

Tablica 10. Usporedba palminog ulja bez aditiva i sa aditivom

	Palmino_ulje_23C_0_a	Palmino_ulje_AD_23C_0_a	Mjerna jedinica
ΔT_{10}	174	17	°C
$t_{\alpha \max}$	11	16	s
ΔT_{\max}	390 nakon 19 s	340 nakon 22 s	°C
α_{\max}	3000	2360	W/m ² K
$T_{\alpha \max}$	590	609	°C
ΔT_{100}	275 – 211 = 64	342 – 266 = 76	°C

Rezultati iz tablice 10 govore sljedeće. Aditivi stvaraju zakašnjelu reakciju u palminom ulju. Vrijeme da se postigne maksimalna vrijednost koeficijenta prijelaza topline ($t_{\alpha \max}$) je 5 s kasnije nego kod ulja bez aditiva. Maksimalna temperatura (ΔT_{\max}) je 13 % manja nego kod ulja bez aditiva. Maksimalna vrijednost koeficijenta prijelaza topline (α_{\max}) je također 21 % manja i događa se na od prilike 20 °C većoj temperaturi. Temperatura u trenutku 100 s (ΔT_{100}) je kod ulja s aditivom veća i događa se na od prilike 60 °C većoj temperaturi što ukazuje na nešto sporije gašenje na kraju procesa.

7.6.2 Usporedba repičinog ulja bez aditiva i sa aditivom pri sobnoj temperaturi u stanju mirovanja

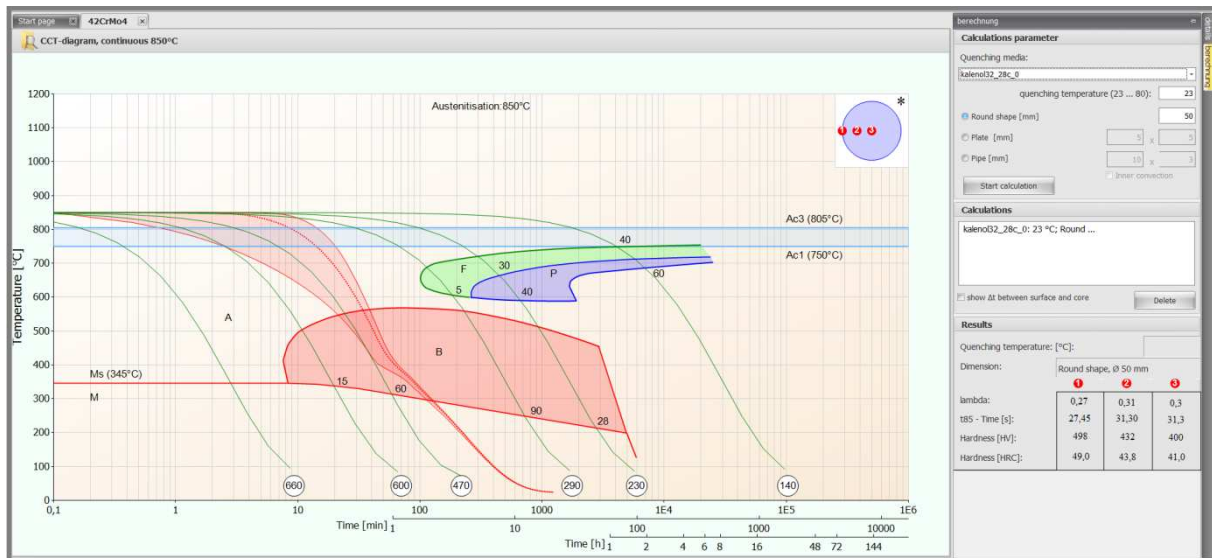
Tablica 11. Usporedba repičinog ulja bez aditiva i sa aditivom

	Repičino_ulje_23C_0	Repičino_ulje_AD_30C_0	Mjerna jedinica
ΔT_{10}	0	241	°C
$t_{\alpha \max}$	24	8,9	s
ΔT_{\max}	332 nakon 34 s	324 nakon 17 s	°C
α_{\max}	2570	2405	W/m ² K
$T_{\alpha \max}$	605	623	°C
ΔT_{100}	375 – 308 = 67	333 – 283 = 50	°C

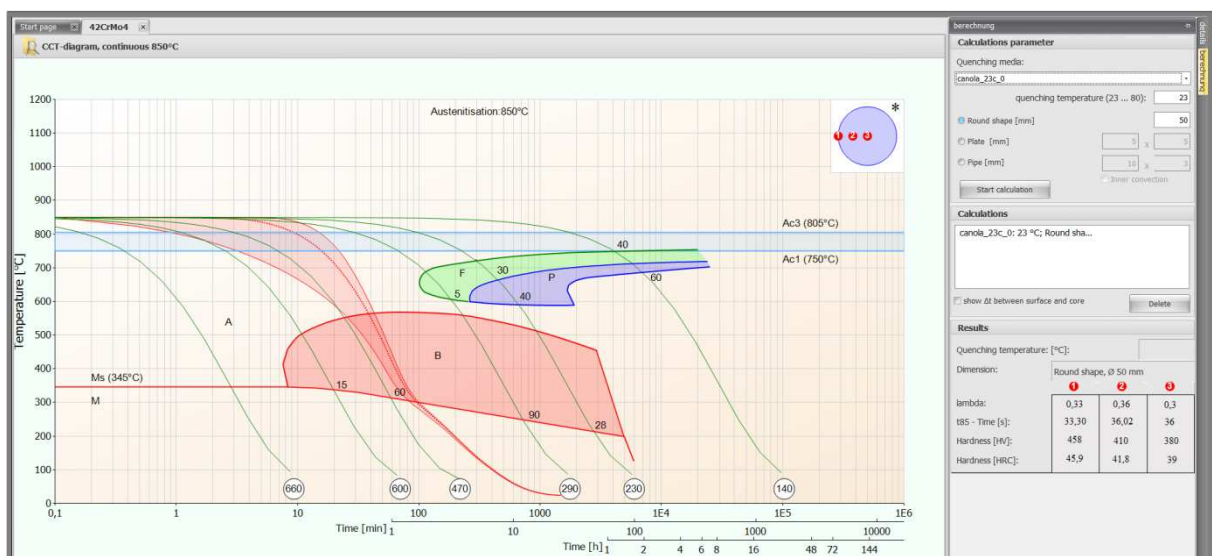
Rezultati iz tablice 11 govore sljedeće. Kod repičinog ulja aditiv uzrokuje suprotan efekt od efekta koji se javlja kod palminog ulja. Repičino ulje sa aditivom reagira mnogo ranije od istog ulja bez aditiva. Vrijeme da se postigne maksimalna vrijednost koeficijenta prijelaza topline ($t_{\alpha \max}$) je 2,7 puta manje. Maksimalna temperatura (ΔT_{\max}) je gotovo jednaka kao i u slučaju bez aditiva, ali nastupa 50 % ranije. Maksimalna vrijednost koeficijenta prijelaza topline (α_{\max}) je kod repičinog ulja sa aditivom 6 % manja nego kod istog ulja bez aditiva, dok su temperature ($T_{\alpha \max}$) na kojoj se postiže ta vrijednost slične. Temperatura u trenutku 100 s (ΔT_{100}) je manja kod repičinog ulja sa aditivom i nastupa pri nižim temperaturama ukazujući na brže gašenje na kraju procesa.

7.7 Simulacija gašenja osovine u CCT dijagramu

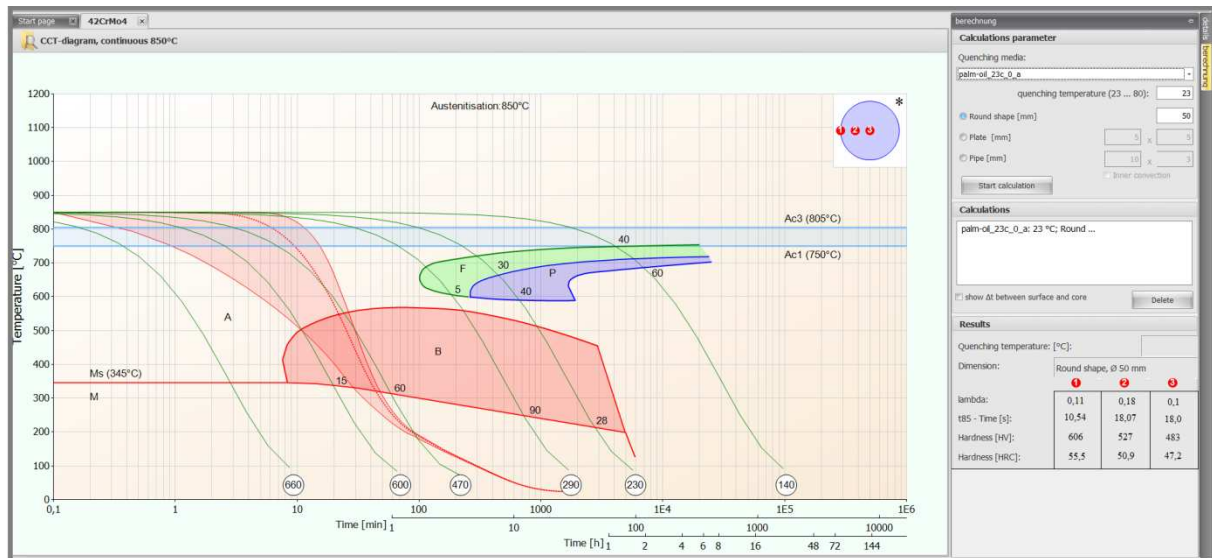
Na slikama 81-83 prikazani su CCT dijagrami čelika 42CrMo4 gašenog mineralnim, repičinim i palminim uljem. Obradak je okruglog oblika promjera 50 mm, temperatura gašenja je 23 °C. Pri gašenju obradka postignute su tvrdoće na površini, $\frac{3}{4}$ R ispod površine i u jezgri za svako ispitano ulje posebno. Simulacija je napravljena uz pomoć računalnog programa Heat Treatment Database 2014.



Slika 81. CCT dijagram čelika 42CrMo4 za ohlađivanje osovine Φ 50 mm u ulju Kalenor 32



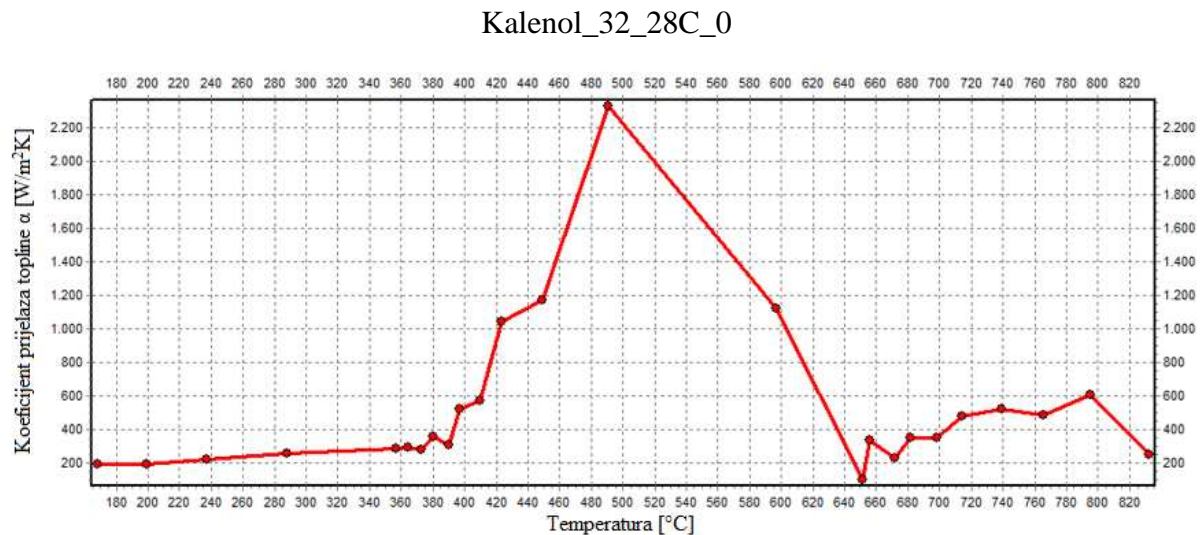
Slika 82. CCT dijagram čelika 42CrMo4 za ohlađivanje osovine Φ 50 mm u repičinom ulju



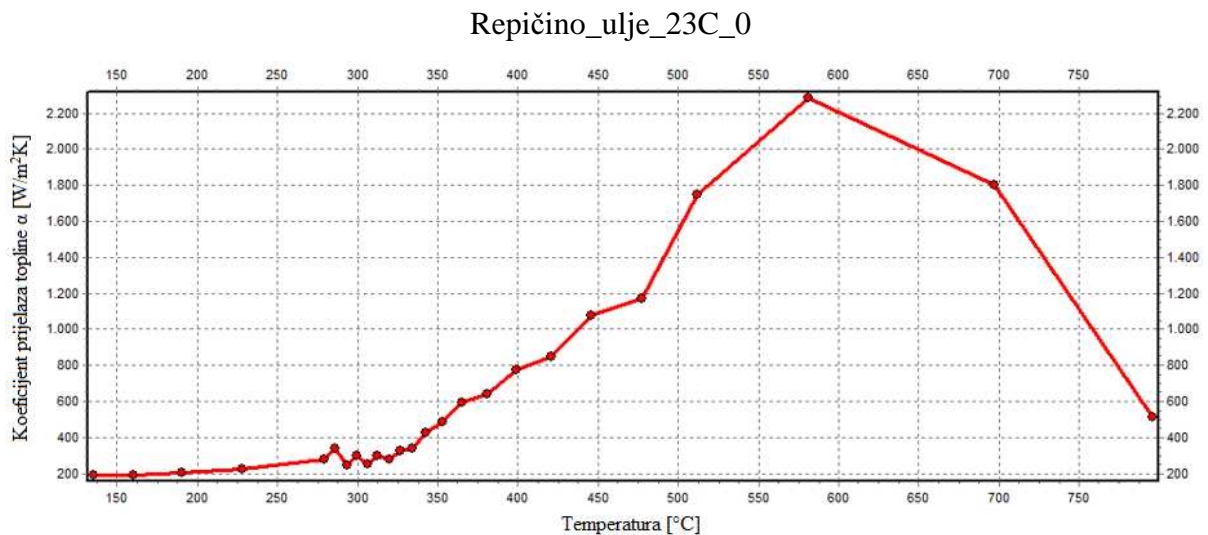
Slika 83. CCT dijagram čelika 42CrMo4 za ohlađivanje osovine Φ 50 mm u palminom ulju

7.8 Rezultati eksperimentalnih pokusa snimljenih ISO 9950 laboratorijskom probom Φ 12,5 mm

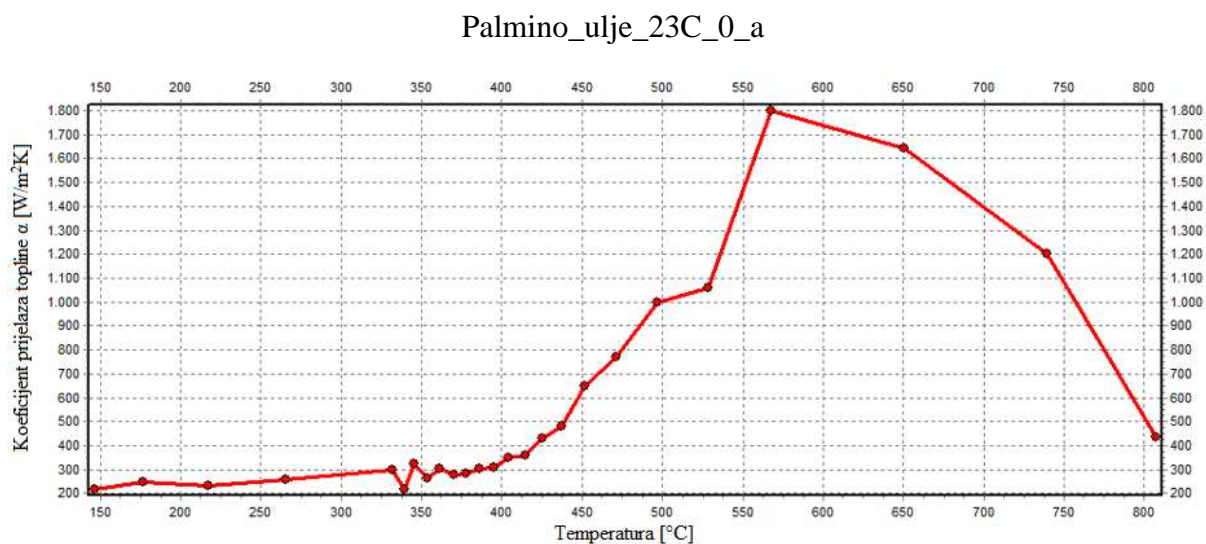
Na slikama 84-86 prikazane su karakteristične krivulje dobivene iz rezultata pokusa za koeficijent prijelaza topline α u ovisnosti o temperaturi T primjenom IVF Smart Quench računalnog programa.



Slika 84. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi za ulje Kalenol 32



Slika 85. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi za repičino ulje



Slika 86. Koeficijent prijelaza topline u ovisnosti o temperaturi za palmino ulje

U tablici 12 uspoređene su vrijednosti parametara α_{\max} i $T_{\alpha \max}$ koje su dobivene mjerenjem Liščić/Petrofer probom i ISO 9950 laboratorijskom probom za sva tri ulja.

Tablica 12. Usporedba vrijednosti parametara dobivenih Liščić/Petrofer probom i ISO 9950 laboratorijskom probom za sva tri ulja

	ISO 9950 laboratorijska proba		Liščić/Petrofer proba	
	α_{\max}	$T_{\alpha \max}$	α_{\max}	$T_{\alpha \max}$
Kalenol 32	2325,2	490,7	1940	490
Repičino ulje	2284,8	581,4	2570	605
Palmino ulje	1799,7	567,3	2950	585

8. Zaključak

U ovom diplomskom radu ispitivana je sposobnost ohlađivanja mineralnog ulja Kalenol 32 te dva biljna ulja, repičino i palmينو. Ispitivanja su provedena primjenom Liščić/Petrofer probe Φ 50 x 200 mm te standardizirane ISO 9950 laboratorijske probe Φ 12,5 x 60 mm. Također je provedena simulacija kaljenja osovine Φ 50 mm izrađene iz čelika 42CrMo4 primjenom računalnog programa Heat Treatment Database 2014. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da ohlađivanjem probe u biljnim uljima ne dolazi do nastanka parnog omotača što je velika prednost svojstava biljnih ulja. Uspoređujući vrijednosti iz tablice 12 vidljivo je kako je koeficijent prijelaza topline za mineralno ulje veći pri ispitivanju s laboratorijskom probom, dok biljna ulja postižu veći koeficijent prijelaza topline kod eksperimenata s Liščić/Petrofer probom. Pritom temperatura pri kojoj se postiže maksimalni koeficijent prijelaza topline ostaje gotovo nepromjenjena. Razlog tome leži u fizikalnim svojstvima ulja.

Ispitivanjem Liščić/Petrofer probom dobili smo rezultate karakteristika mineralnih i biljnih ulja koji su vrlo korisni jer je proba Φ 50 mm takva da za kaljenje konkretnih strojnih elemenata možemo koristiti dobivene rezultate.

Ova analiza je pokazala da testiranjem intenziteta gašenja Liščić/Petrofer probom možemo reći sljedeće:

- a) rezultati eksperimenata gašenja dali su informacije koje se ne mogu dobiti nikakvim malim laboratorijskim probama,
- b) metoda je dosta osjetljiva tako da se mogu jasno razlikovati rezultati kada nastupe i male promjene nekih parametara gašenja,
- c) provedenim ispitivanjima vidjeli smo da se Liščić/Petrofer proba može koristiti za različita tekuća sredstva za gašenje, pri različitim uvjetima gašenja u industrijskoj praksi.

Sve ove prednosti čine Liščić/Petrofer probu unikatnim, svjetski poznatim uređajem za testiranje, ocjenjivanje i usporedbu intenziteta gašenja tekućih sredstava za gašenje u industrijskim uvjetima.

Literatura

- [1] Pedišić, Lj., Matijević, B., Munić, J., *The Influence of Quenchant Composition on Cooling Rate*, Zagreb, 2011.
- [2] Cajner, F., Stupnišek, M., *Osnove toplinske obradbe metala*, Sveučilište u Zagrebu, 1996.
- [3] Krumes, D., *Toplinska obradba*, Slavonski Brod, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, 2000.
- [4] Cajner, F., Matijević, B., *Toplinska obrada*, Autorizirane podloge za predavanja, FSB Zagreb, 2012.
- [5] Totten, G.E., *Steel heat treatment: Metallurgy and Technologies*, Portland State University, 2006.
- [6] Baudis, U., Kreutz, M., *The Technology of Salt Melts*, Verlag Moderne Industrie, Germany, 2002.
- [7] Filetin, T., Grilec, K., *Postupci modificiranja i prevlačenja površina (Priručnik za primjenu)*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [8] Landek, D., Cajner, F., *Toplinska obrada i površinska zaštita, podloge za vježbe, Određivanje parametara austenitizacije*, Zagreb, Hrvatska, 2010.
- [9] Baudis, U., Kreutz, M., *The Technology of Salt Melts: Heat treatment, hardening technology, heat transfer, cleaning*, Verlag Moderne Industrie, Germany, 2002.
- [10] Dubal, G.P., *Salt bath Quenching*, Advanced Materials & Processes, Birmingham, December 1999.
- [11] ..., *Quenchants: For the heat-treatment of steel, cast iron and aluminium alloys*, Petrofer GmbH, 2010.
- [12] Dubal, G.P., *The basic of molten salt quenchants*, Heat Treating Progress Magazine, August 2003.
- [13] Houghton on Quenching, <http://testweb.houghtonglobal.com/uk/quenching.htm> [19. 11. 2015.]
- [14] Halasz, B., *Zbirka zadataka iz Uvoda u termodinamiku*, FSB, Zagreb, 2009.
- [15] Wachter, D.A., Totten, G.E., Webster, G.M., *Quenchant fundamentals: Quench oil bath maintenance*, Adv. Mat. & Proc., 1997.
- [16] Bashford, A., Mills, A.J., *The Development of Improved Additives for Quenching Oils Using Laboratory Simulation*, Heat Treatment of Metals, January 1984., 1984.1 p.15-20
- [17] Hilder, N.A., *The Behaviour of Polymer Quenchants*, Heat Treatment of Metals, February 1987., 1987.2 p.31-46

[18] Hilder, N.A., *Polymer Quenchants – a Review*, Heat Treatment of Metals Report, January 1986., 1986.1 p.15-26

[19] Totten, G.E., *Steel heat treatment: Metallurgy and technologies*, 2nd edition, Taylor & Francis Group, New York, U.S.A., 2006.