

Ispitivanje sposobnosti ulja za kaljenje tijekom eksploatacije

Martinez, Izabela

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:235:885103>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-08**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Izabela Martinez

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student:

Izabela Martinez

Zagreb, 2018.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne 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:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Studentica: **Izabela Martinez**

Mat. br.: **0035194612**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje sposobnosti ulja za kaljenje tijekom eksploatacije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Investigation into the cooling properties of the hardening oil during exploitation**

Opis zadatka:

Različite vrste ulja se između ostalog koriste i kao medij za ohlađivanje u procesu kaljenja. Brzina ohlađivanja kod ulja se može mijenjati zbog različitih utjecaja kao što su promjena temperature ulja, promjenom brzine gibanja ulja, namjernim dodavanjem vode u ulja te promjenom svojstava tijekom eksploatacije. U Laboratoriju za toplinsku obradu nalaze se različiti uređaji za ohlađivanje prilikom gašenja u kojima se mogu primjenjivati kako različita sredstva za gašenje tako i mijenjati uvjete rada tih sredstava (brzinu gibanja, temperaturu, ...). Jedan od važih parametara je promjena sposobnosti ohlađivanja ulja tijekom eksploatacije. U završnom radu potrebno je opisati različite uređaje i sredstva za ohlađivanje tijekom gašenja te primjenom standardizirane laboratorijske metode za određivanje brzine gašenja odrediti promjenu sposobnosti ohlađivanja ulja tijekom eksploatacije.

Zadatak zadan:
30. studenog 2017.

Rok predaje rada:
1. rok: 23. veljače 2018.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.
3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 26.2. - 2.3. 2018.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.
3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednik Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

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

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeviću na odličnoj suradnji, strpljenju, savjetima i prijedlozima te pomoći pri ispitivanju.

Izabela Martinez

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK.....	V
SUMMARY	VI
1. UVOD.....	7
2. TOPLINSKA OBRADA I ULOGA GAŠENJA	8
2.1 Određivanje brzine gašenja	10
2.1.1. Kontinuirani TTT-dijagram.....	12
2.1.2. Izotermički TTT-dijagram.....	15
2.2. Prijenos topline u obratku	16
2.3. Podjela sredstava za gašenje	18
3. GAŠENJE U ULJU	21
3.1. Podjela ulja za kaljenje.....	21
3.2. Uzroci smanjenja kvalitete uporabnih svojstava ulja za kaljenje.....	23
3.2.1. Degradacija ulja za kaljenje	24
3.2.2. Proces starenja ulja za kaljenje.....	26
4. EKSPERIMENTALNI DIO	28
4.1. Ispitivanje ulja za kaljenje (gašenje)	28
4.2. Rezultati ispitivanja.....	38
5. ZAKLJUČAK.....	39
LITERATURA.....	40
PRILOZI.....	41

POPIS SLIKA

Slika 1.	Općeniti T-t dijagram postupka toplinske obrade	9
Slika 2.	Kontinuirani T-t dijagram	11
Slika 3.	Izotermički T-t dijagram	11
Slika 4.	TTT dijagram kontinuiranog hlađenja jednog podeutektoidnog čelika	13
Slika 5.	Izotermički TTT-dijagram hlađenja jednog podeutektoidnog čelika.....	15
Slika 6.	Faze ohlađivanja obratka.....	19
Slika 7.	Karakteristični prikaz: a) dijagram temperatura-vrijeme b) dijagram temperatura-brzina ohlađivanja	20
Slika 8.	Usporedba brzog i normalnog ulja za gašenje: a) $T-t$ dijagram b) $T-v$ dijagram.....	22
Slika 9.	Usporedba $T-v$ dijagrama gašenja test probe legure Inconel 600 u mineralnom ulju, ulju za intenzivno gašenje i ulju za gašenje visokih performansi	23
Slika 10.	Utjecaj oksidacije ulja za gašenje na brzinu ohlađivanja	25
Slika 11.	Utjecaj vode na brzinu ohlađivanja u nemiješanom ulju	26
Slika 12.	Usporedba brzine gašenja prije i nakon starenja a) mineralnih ulja i b) ulja posebnih svojstava	27
Slika 13.	Mjerni sustav IVF Smart Quench za ispitivanje krivulja ohlađivanja prema normi ISO 9950; ASTM D6200	28
Slika 14.	Shematski prikaz temperaturne mjerne probe za ispitivanje krivulja ohlađivanja prema normi ISO 9950; ASTM D6200.....	29
Slika 15.	Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake AICHELIN-23°C.....	32
Slika 16.	Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake AICHELIN-50°C.....	33
Slika 17.	Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake SCHWARZ-23°C.....	34
Slika 18.	Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake SCHWARZ-50°C.....	35
Slika 19.	Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake SITI-23°C.....	36
Slika 20.	Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake SITI- 50°C.....	37

POPIS TABLICA

Tablica 1. Sastav Inconel 600 legure prema ESPI METALS	29
Tablica 2. Ispitivana ulja	30
Tablica 3. Karakteristične veličine ohlađivanja za AICHELIN-23°C	32
Tablica 4. Karakteristične veličine ohlađivanja za AICHELIN 50°C	33
Tablica 5. Karakteristične veličine ohlađivanja za SCHWARZ 23°C	34
Tablica 6. Karakteristične veličine ohlađivanja za SCHWARZ 50°C	35
Tablica 7. Karakteristične veličine ohlađivanja za SITI-23°C	36
Tablica 8. Karakteristične veličine ohlađivanja za SITI-50°C	37

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
λ	W/(mK)	koeficijent toplinske vodljivosti
Φ	W	toplinski tok
ϑ	°C	temperatura
ϑ_a	°C	temperatura austenitizacije
ϑ_i	°C	temperatura minimalnog trajanja inkubacije
ρ	kg/m ³	gustoća
α	m ² /s	toplinska difuznost
A		austenit
A	m ²	površina
A _p		pothlađeni austenit
B		bainit
C _p	J/K	toplinski kapacitet
F		ferit
M		martenzit
P		perlit
$t_{i,min}$	s	minimalno vrijeme inkubacije pothlađenog austenita
T	K	apsolutna temperatura
v_{kg}	°C/s, K/s	gornja kritična brzina gašenja
v_{kd}	°C/s, K/s	donja kritična brzina gašenja

SAŽETAK

Toplinska obrada metala najčešće se provodi postupkom kaljenja, a sastoji se od zagrijavanja obratka na temperaturu austenizacije, držanja na toj temperaturi i intenzivnog gašenja (ohladaivanja) u svrhu postizanja martenzitne strukture. Sposobnost ohlađivanja sredstava za gašenje uglavnom ovisi o toplinskim svojstvima metala i debljini obratka, ali i o sposobnosti sredstva za gašenje da odvodi toplinu s obratka. Kako bi se smanjila opasnost od nastajanja napetosti, pukotina i deformacija obradaka, važno je pravilno izabrati sredstvo za gašenje.

U radu je opisano ispitivanje svojstava ulja za gašenje pomoću sonde (Inconel 600) za tri različita ulja: AICHELIN, SCHWARZ i SITI. Iz eksperimentalno dobivenih rezultata ovisnosti temperature o vremenu hlađenja, utvrđena je maksimalna brzina ohlađivanja prema standardu ISO 9950.

Ključne riječi: toplinska obrada, gašenje, brzina ohlađivanja.

SUMMARY

Heat treatment of metals is most often carried out by the process of hardening and consists of heating workpiece to the temperature of austenitization, keeping it at this temperature for the time required, and intense cooling to create a martensitic structure. Ability of different types of cooling media to cool the workpiece mainly depends on the thermal properties of the metal and the thickness of the workpiece, but also on the ability of cooling media to extract the heat from the workpiece. To reduce the risk of tensions, cracks and deformations, it is important to properly select the cooling media. This paper describes testing of the quenching oil properties using a probe (Inconel 600) in three different oils: AICHELIN, SCHWARZ and SITI. From the experimentally obtained results of the temperature dependence of the cooling time, the maximum cooling rate according to ISO 9950 was determined.

Key words: heat treatment, quenching, cooling rate.

1. UVOD

Toplinska obrada metalnih legura predstavlja važan korak u procesu njihove proizvodnje radi dobivanja željenih mehaničkih svojstava materijala. Sam proces toplinske obrade sastoji se od niza postupaka: zagrijavanja predmeta (obratka) do unaprijed određene temperature, zadržavanjem na toj temperaturi određeni vremenski period i hlađenjem do sobne temperature na odgovarajuć način. Procesi toplinske obrade obuhvaćaju žarenje, kaljenje, popuštanje te postupke površinskog otvrdnjavanja. Kaljenje je postupak pri kojem se čelik ugrijava na dovoljno visoku temperaturu radi austenizacije i otapanja dovoljne količine ugljika u austenitu, te naglog hlađenja, pri čemu se stvara vrlo tvrda i krta martenzitna struktura. U ovom procesu povećavaju se tvrdoća i čvrstoća čelika. Osnovni parametri u svakoj toplinskoj obradi su temperatura (T) i vrijeme (t). U teorijskom dijelu rada sažeto su opisani: toplinska obrada metalnih materijala, određivanje brzine gašenja istih te sredstva za gašenje. Prikazani su primjeri TTT dijagrama, kontinuiranog i izotermičkog hlađenja podeutektoidnog čelika i $T-t$ i $T-v$ dijagrami ulja za gašenje karakterističnih za Leidenfrostov efekt. U eksperimentalnom dijelu rada prikazani su rezultati mjerenja značajki ulja za gašenje. Izmjerene vrijednosti temperature T pri ohlađivanju ispitne probe, kao i iz njih izračunate brzine ohlađivanja v u ovisnosti o vremenu t , prikazane su grafički. Karakteristični parametri na temelju kojih je donešen zaključak o efikasnosti ispitivanih ulja prikazani su tabelarno.

2. TOPLINSKA OBRADA I ULOGA GAŠENJA

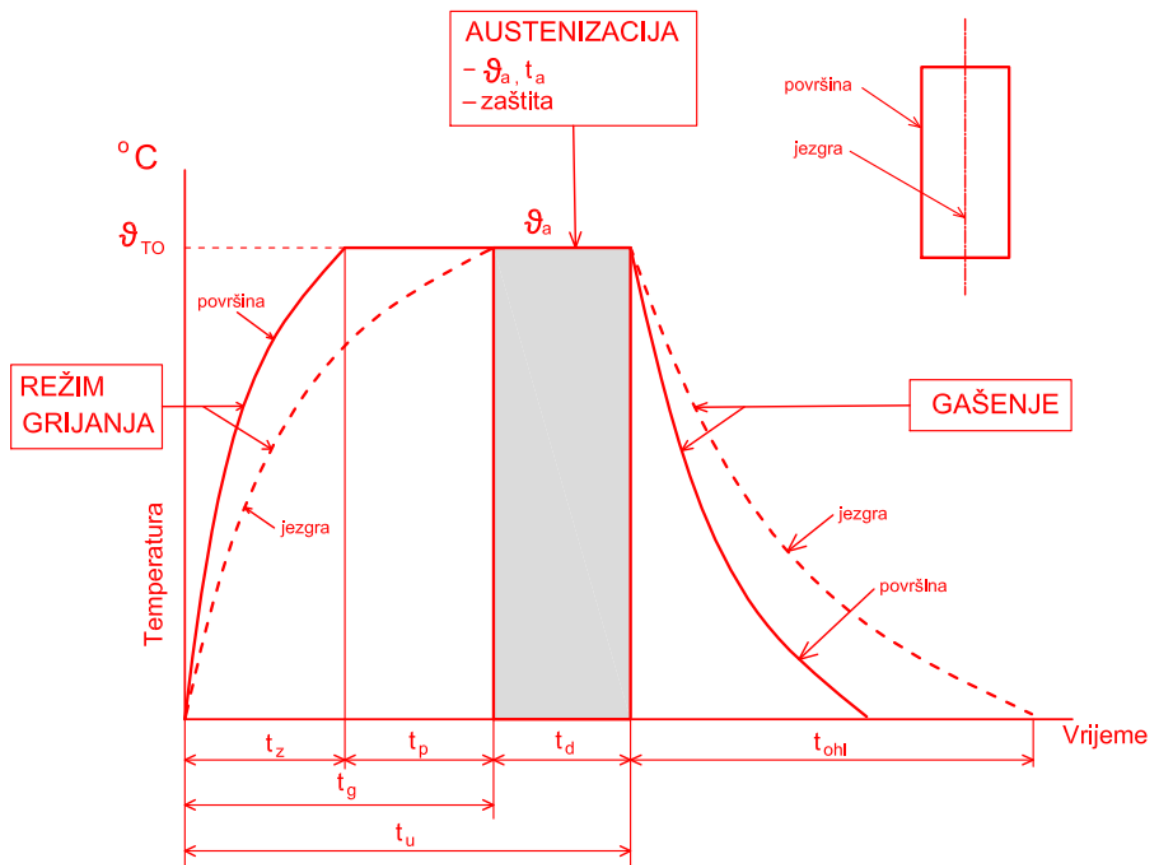
Toplinska obrada metalnih materijala provodi se sa svrhom postizanja promjena u njihovoj strukturi u cilju dobivanja novih, boljih svojstava neophodnih pri određenoj upotrebi i namjeni. Ovim postupkom mijenjaju se svojstva mnogih metala i legura (slitina), međutim najveće promjene događaju se kod legura željeza, u prvom redu čelika. Tijekom postupka toplinske obrade, legura se u krutom stanju podvrgava djelovanju niza temperaturno-vremenskih promjena, a dobiveni rezultat ovisi, osim o svojstvima samog obratka, o odabranim parametrima postupka.

Temeljni parametri postupka toplinske obrade (TO) su:

- temperatura, T [K] ili ϑ [°C],
- vrijeme trajanja, t [s] ili [min] ili [h].

Općenito najstabilnije strukture čelika dobivaju se u postupku kaljenja u kojem se čelik zagrijava na dovoljno visoku temperaturu u područje austenita, a zatim se polagano hladi, što odgovara približno ravnotežnim uvjetima u Fe-Fe₃C dijagramu. Pri polaganom hlađenju ($t_{ohl} \rightarrow \infty$, a $v_{ohl} \rightarrow 0$) u Fe-C legurama u potpunosti se omogućuje difuzija (gibanje, migracija) atoma željeza i ugljika. S obzirom da vrijeme trajanja ohlađivanja nije beskonačno dugo ($t_{ohl} \neq \infty$, $v_{ohl} \neq 0$), mikrostrukture čelika bit će različite od onih što proizlazi iz Fe-Fe₃C dijagrama za ravnotežne uvjete. Pri brzom ohlađivanju ($t_{ohl} \rightarrow 0$, $v_{ohl} \rightarrow \infty$), difuzija ugljikovih atoma iz austenitne rešetke se sve više usporava tako da može i potpuno izostati [1].

Na slici 1 prikazan je općeniti $T-t$ dijagram toplinske obrade metalnih materijala.



Slika 1. Općeniti T-t dijagram postupka toplinske obrade [2]

Oznake navedene na dijagramu označavaju sljedeće veličine:

- ϑ_a - temperatura austenizacije tj. zadana temperatura toplinske obrade ϑ_{TO} ,
- t_z - vrijeme ugrijavanja,
- t_p - vrijeme progrijavanja na ϑ_{TO} tj. kada cijeli obradak po presjeku postiže konstantnu temperaturu, $\vartheta = konst.$,
- t_d - vrijeme držanja obratka na temperaturi ϑ_a na kojoj se postiže jednolika temperatura po cijelom presjeku tj. $\vartheta_p \cong \vartheta_j$,
- ϑ_p - temperatura površine,
- ϑ_j - temperatura jezgre,
- t_g - period grijanja, $t_g = (t_z + t_p)$,
- t_u - ukupno vrijeme ugrijavanja, $t_u = (t_z + t_p + t_d)$,
- t_{ohl} - vrijeme snižavanja temperature obratka do postizanja zadane temperature dok se svi slojevi jezgre ne izjednače s temperaturom površine i sredstva za hlađenje.

U postupku kaljenja metalnih čelika jedna od ključnih operacija je gašenje, odnosno ohlađivanje metala odgovarajućom brzinom u odgovarajućem sredstvu. Suviše brzo gašenje (ohlađivanje) pri kaljenju može uzrokovati deformaciju metala, a suviše sporo ohlađivanje može dovesti do stvaranja njegove neodgovarajuće mikrostrukture kao i neodgovarajućih mehaničkih svojstava.

Iz osnovnih parametara toplinske obrade T i t (slika 1), izvodi se parametar brzine ohlađivanja definirane sa:

$$v = \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

v - brzina ohlađivanja ili gašenja, [°C/s] ili [°C/min] ili [°C/h] ili [K/s] ili [K/min] ili [K/h].

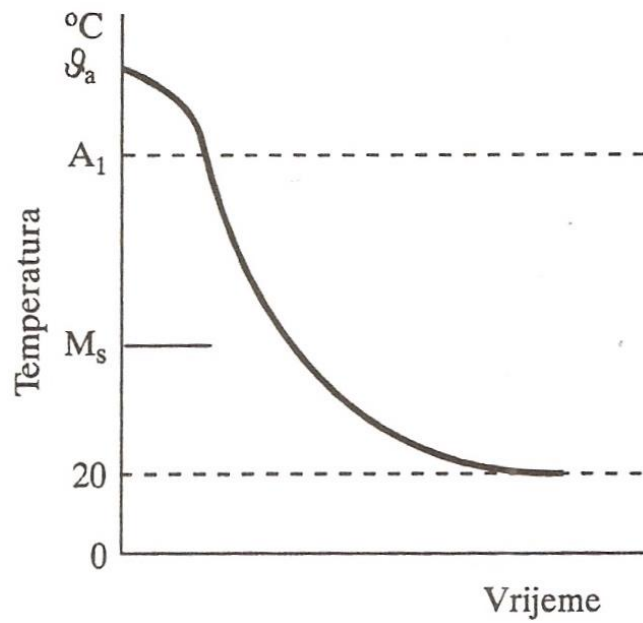
2.1 Određivanje brzine gašenja

Različite brzine hlađenja kaljivih konstrukcijskih čelika s temperature austenizacije imaju za posljedicu različite fazne pretvorbe, koje ovise o masenom udjelu ugljika u čeliku. Prema sadržaju ugljika čelici se dijele na: eutektoidne ($C=0,8\%$), podeutektoidne ($C<0,8\%$) i nadeutektoidne ($C>0,8\%$).

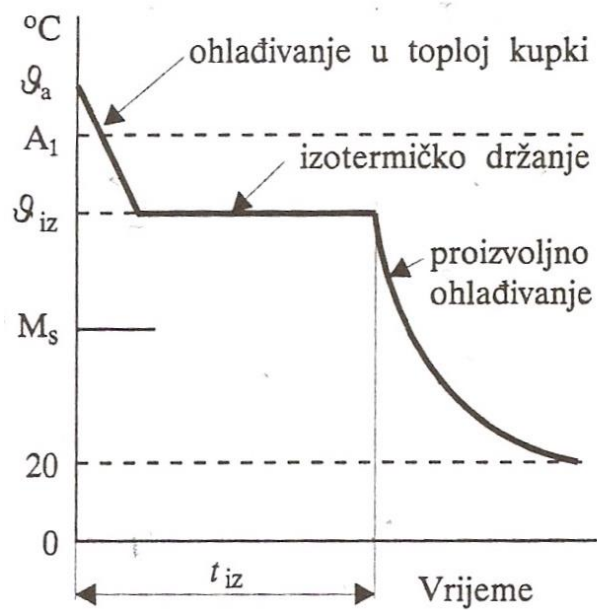
Tansformacija austenita (A) može se odvijati:

- a) kontinuirano ili anizotermno ohlađivanje čelika s temperature austenizacije bez prekida na temperaturu oko 20°C,
- b) diskontinuirano ili izotermičko.

Na slici 2 prikazan je primjer kontinuiranog, a na slici 3 primjer diskontinuiranog ohlađivanja čelika.



Slika 2. Kontinuirani T-t dijagram [1]



Slika 3. Izotermički T-t dijagram [1]

Proces toplinske pretvorbe prikazuje se grafički u *TTT* (time-temperature-transformation) dijagramima. U tim dijagramima ucrtavaju se krivulje pretvorbe mikrostrukture koje predstavljaju transformacijska zbivanja pri različitim brzinama gašenja. Čelici različitog kemijskog sastava imaju različite *TTT* dijagrame, a pomoću njih je moguće odrediti količinu pretvorenog austenita u ovisnosti brzine o temperaturi hlađenja. Potrebno je pravilno izabrati sredstvo za gašenje tako da se omogući stvaranje približno 100%-tne mase martenzita, a smanjuje opasnost od nastajanja nepetosti i od eventualnih pukotina.

2.1.1. Kontinuirani *TTT*-dijagram

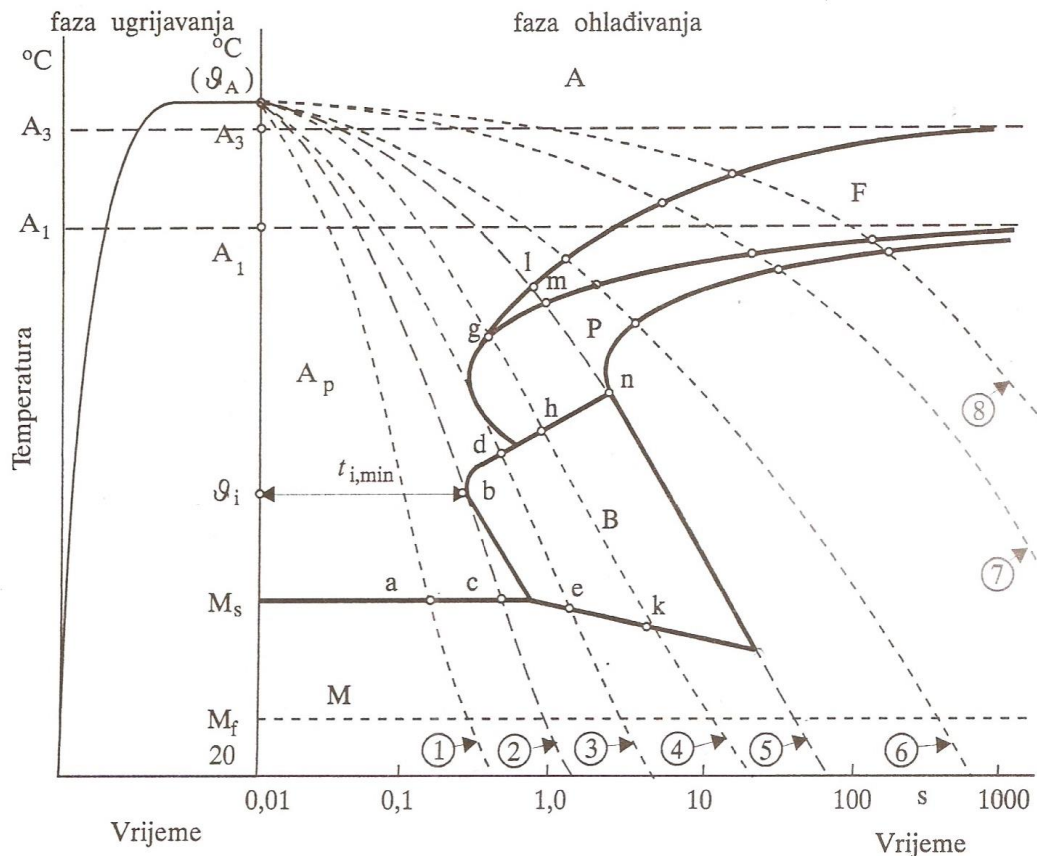
Pri kaljenju čelik treba najprije austenizirati na temperaturu:

$$g_a = A_3 + (30 \dots 70) \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{za podeutektoidni čelik}$$

i

$$g_a = A_1 + (50 \dots 70) \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{za nadeutektoidni čelik.}$$

Kao primjer, na slici 4 prikazane su fazne pretvorbe podeutektoidnog čelika pri kontinuiranom hlađenju i vrijede za praćenje pojava pri brzom ($t_{\text{ohl}} \rightarrow 0$, $v_{\text{ohl}} \rightarrow \infty$) ili sporom ($t_{\text{ohl}} \rightarrow \infty$, $v_{\text{ohl}} \rightarrow 0$) ohlađivanju.



Slika 4. TTT dijagram kontinuiranog hlađenja jednog podeutektoidnog čelika [1]

Na slici 4 unešene su različite krivulje hlađenja iz područja monofaznog austenita do sobne temperature. Krivulje su označene brojevima od 1 do 8 i predstavljaju sljedeće promjene:

- Krivulja 1

Pri vrlo intenzivnom ohlađivanju čelika ugrijanog na temperaturu austenitizacije (ϑ_a), podhlađeni austenit (A_p) počinje se u točki a pretvarati u martenzit (M), a ta pretvorba završava na temperaturi M_f . Za čelike sa sadržajem ugljika $C \leq 0,6\%$, nakon gašenja mikrostruktura se sastoji od 100%-tnog martenzita uz maksimalno moguću tvrdoću za taj čelik. Ovakav način gašenja naziva se nadkritičnim gašenjem.

- Krivulja 2

Čelik ugrijan na temperaturu ϑ_a gašenjem u točki c počinje pretvorbu iz podhlađenog austenita (A_p) u martenzit (M), a ta pretvorba završava na temperaturi M_f . Postignuta mikrostruktura i

tvrdća čelika jednaka je kao i kod krivulje 1. Ovu krivulju nazivamo gornjom kritičnom krivuljom gašenja te iz nje možemo približno izračunati gornju kritičnu brzinu gašenja.

Gornja kritična brzina gašenja je ona najmanja brzina ohlađivanja koja osigurava da se austenit transformira u 100%-tni martenzit, može se izvesti iz jedn. (1):

$$v_{kg} = \frac{\vartheta_a - \vartheta_i}{t_{i,min}} \quad (2)$$

v_{kg} – gornja kritična brzina, [°C/s]

ϑ_a – temperatura austenizacije, [°C]

ϑ_i – temperatura na kojoj je trajanje inkubacije A_p najkraće, [°C]

$t_{i,min}$ – minimalno vrijeme trajanja inkubacije podhlađenog austenite, [s]

- Krivulja 3

Gašenjem čelika ugrijanog na temperaturu ϑ_a , u točki d iz pothlađenog austenita počinje stvaranje bainita (B) sve do točke e kad se još pothlađeni austenit (A_p) počinje transformirati u martenzit (M). Ta pretvorba završava na temperaturi M_f . Kontinuiranim se gašenjem, međutim, ne može postići 100%-tna bainitna struktura, pa se takvo kaljenje rijetko primjenjuje u praksi.

- Krivulja 4

Gašenjem čelika ugrijanog na temperaturu ϑ_a , u točki g iz pothlađenog austenita (A_p) počinje stvaranje perlita P, sve do točke h kad se od preostalog A_p počinje stvarati bainit (B). U točki k preostali se pothlađeni austenit počinje transformirati u martenzit (M), a transformacija završava na temperaturi M_f .

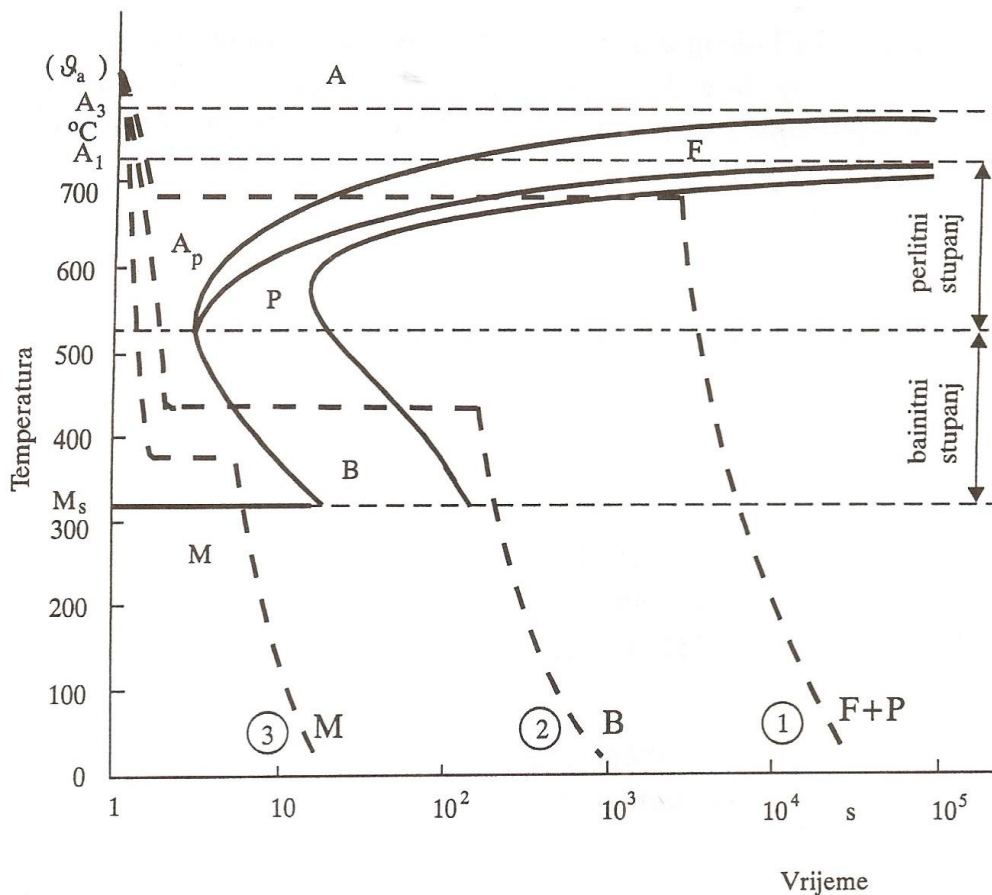
- Krivulja 5

Gašenjem čelika s temperature ϑ_a , u točki l iz podhlađenog austenita počinje se izlučivati primarni ferit (F) sve do točke m kad se počinje stvarati perlit (P), čije stvaranje završava u točki n. Kako se do točke n 100% podhlađene mase austenita transformiralo u 100% ferita i perlita (F+P), više nema pojave martenzita. Ova krivulja naziva se donjom kritičnom krivuljom gašenja (ohlađivanja) iz koje se izračunava donja kritična brzina gašenja v_{kd} .

Krivulje 6, 7 i 8 predstavljaju podkritične krivulje ohlađivanja, a strukture koje nastaju hlađenjem čelika s temperature austenitizacije po tim krivuljama su smjese ferita (F) i perlita (P).

2.1.2. Izotermički TTT- dijagram

Osim postizanja strukturnih transformacija kontinuiranim ohlađivanjem čelika s temperature austenitizacije, austenit se može transformirati i izotermički na temperaturi izotermičke pretvorbe. Takav način transformacije prikazuju izotermički TTT dijagrami. Na slici 5 prikazan je izotermički TTT dijagram za jedan podeutektoidni čelik.



Slika 5. Izotermički TTT- dijagram hlađenja jednog podeutektoidnog čelika [1]

Neki od tipičnih postupaka toplinske obrade prikazani su krivuljama 1, 2 i 3 na slici 5, gdje krivulja 1 predstavlja obradu čelika izotemičkim žarenjem, krivulja 2 prikazuje izotermičko poboljšavanje, a krivulja 3 označava gašenje u toploj kupki.

Izotermičke obrade ostvaruju se prebacivanjem austeniziranog obratka u sredstvo temperature izotermičke pretvorbe (ϑ_{iz}) koja mora biti niža od temperature A_1 , a viša od temperature početka pretvorbe podhlađenog austenita u martenzit, M_s .

$$M_s < \vartheta_{iz} < A_1$$

U izotermičkoj obradi transformacija podhlađenog austenita u martenzit ostvaruje se difuzijom.

Kada je:

- $\vartheta_{iz} > \vartheta_{i \min}$ ostvaruje se još uvijek difuzija ugljika, željeza i legirajućih elemenata (perlitni stupanj),
- $\vartheta_{iz} < \vartheta_{i \min}$ moguća je samo difuzija atoma ugljika (bainitni stupanj).

Gore provedena razmatranja za podeutktoidne čelike mogu se provesti i za eutektoidne i nadeutektoidne čelike.

2.2. Prijenos topline u obratku

Kada se kaljeni obradak koji posjeduje višu temperaturu podvrgne gašenju, njegova lokalna toplina se prenosi na lokalni okolni medij koji je inicijalno na nižoj temperaturi, stvarajući lokalne temperaturne gradijente.

Relacija između toplinskog toka Φ [W] i raspodjele temperature u obratku, T [K] dana je *Fourierovim* zakonom o provođenju topline [3]:

$$\Phi = -\lambda * A * \frac{dT}{dn} \quad (3)$$

λ - toplinska provodnost tijela, [W/(mK)]

A - površina tijela, [m²]

n - normala usmjerena prema površini o kojoj ovisi temperature

Negativan predznak u jedn. (3) označava da se toplina prenosi sa površine koja ima višu temperaturu na površinu koja ima nižu temperaturu u skladu sa drugim zakonom termodinamike.

Prijenos topline u obratku u kojem se temperatura mijenja s vremenom i kad unutar čvrstog materijala ne postoji izvor topline, temperaturni gradijent definiran je sa [3]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (4)$$

gdje su

t – vrijeme, [s],

α - toplinska difuznost, [m²/s],

x, y, z - lokalne koordinate.

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – Laplaceov operator u pravocrtnom ili *Kartezijevom* koordinatnom sustavu

Iz jedn. (4) proizlazi da raspodjela temperature u obratku ne ovisi samo o lokalnim temperaturnim gradijentima nego i o toplinskoj difuznosti α , koja uključuje termodinamičke parametre materijala [3]:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \quad (5)$$

gdje su

ρ - gustoća obratka, [kg/m³],

C_p – specifični toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku, [J/K].

Što je veća vrijednost toplinske difuznosti α , to toplina brže difundira kroz obradak. U jedn. (4) pretpostavlja se da je α konstantan, međutim sve tri fizikalne veličine u jedn. (5) ovise o temperaturi.

2.3. Podjela sredstava za gašenje

Pri kaljenju se koristi više različitih sredstava za hlađenje ili gašenje, a to su:

a) sredstva s vrelištem ispod temperature ϑ_a :

- ulja za kaljenje,
- voda i vodene otopine anorganskih ili organskih tvari,
- emulzije,

b) sredstva s vrelištem iznad temperature ϑ_a :

- rastaljene soli,
- rastaljeni metali,

c) tehnički plinovi i vakum:

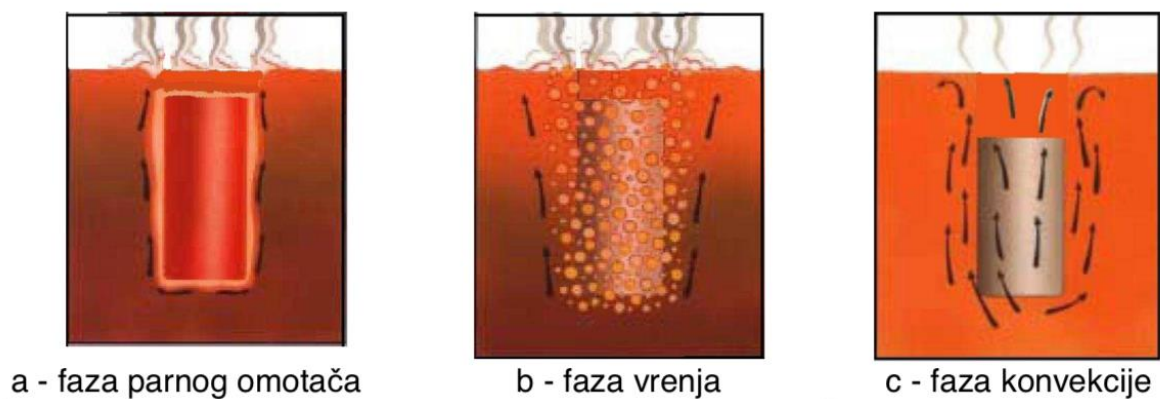
- zrak (mirni ili komprimirani),
- inertni plinovi (dušik, helij, argon),
- fluidizirane čestice.

Navedena sredstva za gašenje dijele se na temelju stvaranja parnog omotača na površini vrućeg obratka na početku njegova uranjanja u odabrano sredstvo. Parni omotač tzv. Leidenfrostov efekt nastaje kod sredstava navedenih u točki a), dok sredstva pod točkom b) i c) ne podliježu navedenom fenomenu.

Kod uranjanja vrućeg metalnog obratka u sredstvo čija je temperatura vrelišta niža od temperature na koju je zagrijan obradak, ohlađivanje se odvija u tri faze:

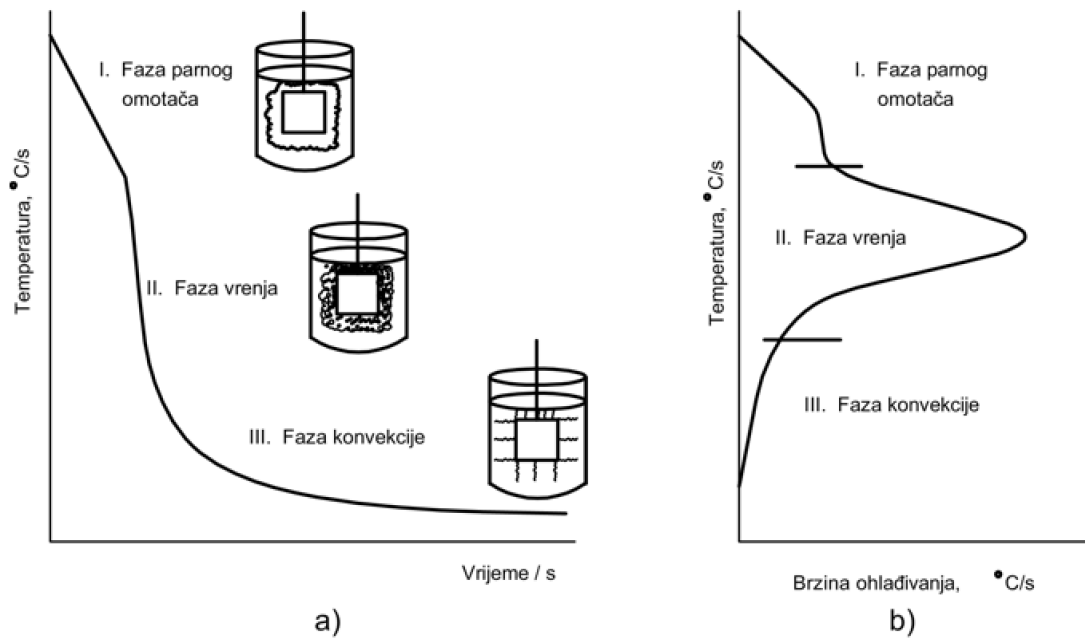
- U prvoj fazi (slika 6a), odmah nakon uranjanja vrućeg obratka u sredstvo za gašenje, kada se on nalazi na najvišoj temperaturi, formira se parni omotač koji izolira metalnu površinu od sredstva za gašenje. Budući da parni sloj ima niski koeficijent prijelaza topline s obratka na rashladni medij, brzina ohlađivanja biti će mala i ovisiti će prije svega o sastavu sredstva za gašenje. Snižavanjem temperature obratka, a ovisno o njegovoj geometriji i sredstvu za gašenje, parni omotač postaje nestabilan i nestaje te na taj način omogućava sredstvu da dođe u kontakt s površinom obratka.

- U drugoj fazi (slika 6b) uslijed snažnog vrenja tekućeg sredstva, dolazi do brzog odvođenja topline s površine. U ovoj fazi ohlađivanja postiže se maksimalna brzina gašenja, a vrenje se ohlađivanjem smanjuje.
- U trećoj fazi (slika 6c) temperatura obratka pada ispod temperature vrelišta sredstva za gašenje, a toplina se s obratka odvodi na sredstvo za gašenje isključivo konvekcijom. Ohlađivanje se u ovoj fazi može značajno povećati cirkulacijom izabranog sredstva za gašenje.



Slika 6. Faze ohlađivanja obratka [4]

Na slici 7 prikazana je pod a) ovisnost temperature T o vremenu t ulja za kaljenje podložnog Leidenfrostovom efektu i pod b) ovisnost brzine ohlađivanja v o temperaturi T s označenim fazama sa slike 6.



**Slika 7. Karakteristični prikaz: a) dijagram temperatura-vrijeme
b) dijagram temperatura-brzina ohlađivanja [5]**

3. GAŠENJE U ULJU

Ako usporedimo gašenje u ulju s gašenjem u vodi, ono je značajno sporije što ga čini pogodnim za čelike s gornjom kritičnom brzinom gašenja $v_{kg} < 100 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (jedn. (2)). Nadalje, gašenjem u ulju postižu se manje dimenzijske deformacije i smanjuje se opasnost od pojave pukotina u odnosu na gašenje u vodi. Kako je pri sobnoj temperaturi cirkulacija i miješanje ulja teško i ako se postupak gašenja odvija u hladnom ulju, postoji velika vjerojatnost pojave pukotina na obratcima i izbijanja požara u kupki. Zato se ulja prije gašenja zagrijavaju na 50°C . Hlapiva sredstva poput ulja mogu prouzročiti produljenje faze parnog omotača i pomaknuti početak mjehurastog vrenja (Slika 6b). Ovakvo ponašanje ima za posljedicu neujednačeno odvođenje topline s površine obratka što može uzrokovati lokalno neujednačenu tvrdoću i neželjena naprezanja. Rezultat toga može biti pojava pukotina i deformacija.

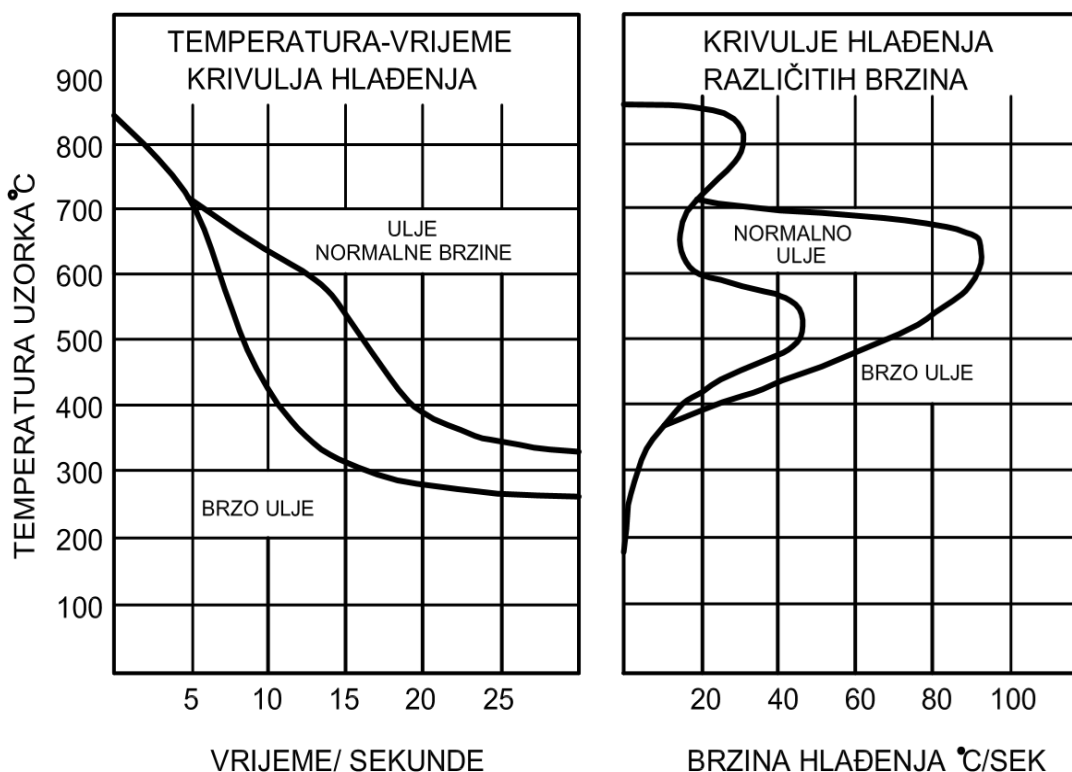
3.1. Podjela ulja za kaljenje

Postoje mnoge vrste ulja za kaljenje i stalno se razvijaju nova radi postizanja što boljih konačnih svojstava obratka. Sastoje se od baznog ulja i aditiva, a bazna ulja mogu biti:

- a) mineralna,
- b) prirodna:
 - repičino,
 - suncokretovo,
 - laneno,
- c) sintetička ulja:
 - svijetla ulja za gašenje,
 - ulja za intenzivno gašenje,
 - biorazgradiva ulja,
 - lako isparljiva ulja,
 - ulja za gašenje u vakuumu.

Obzirom na brzinu gašenja ulja se klasificiraju na ulja normalne, srednje i velike brzine gašenja. Normalna ulja za gašenje imaju relativno sporu brzinu gašenja. Ova ulja se koriste pri obradi

čeličnih legura koje imaju dovoljno visoku sposobnost kaljenja, tako da se maksimum mehaničkih svojstava može ostvariti i s manjom brzinom gašenja. Ulja srednje brzine gašenja su miješana ulja i ona osiguravaju pri gašenju martenzitnu transformaciju željeznih legura. Ulja velike brzine gašenja imaju dodatna ubrzavajuća sredstva da bi se osigurala maksimalna brzina ohlađivanja. $T-t$ i $T-v$ dijagrami normalnih i brzih ulja za gašenje prikazani su na slici 8.

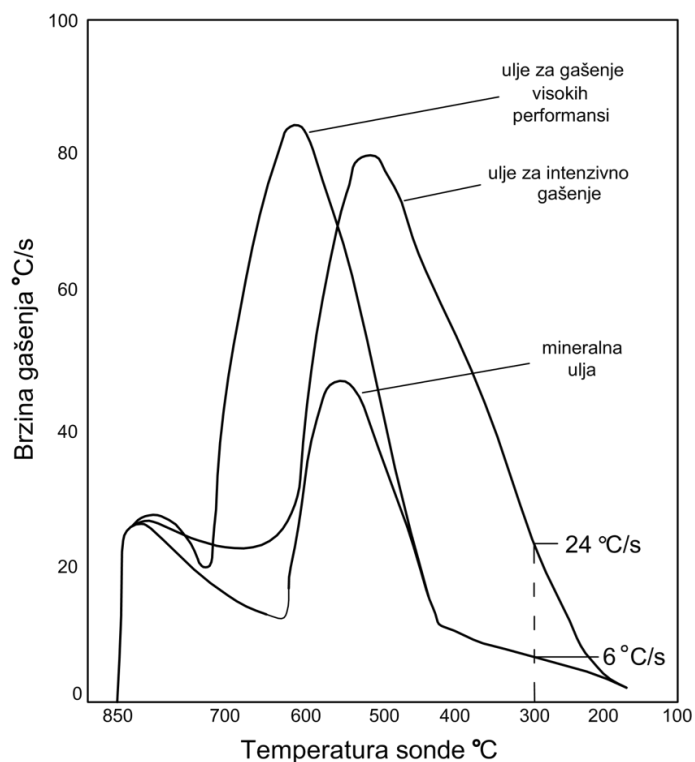


Slika 8. Usporedba brzog i normalnog ulja za gašenje:

a) $T-t$ dijagram

b) $T-v$ dijagram [6]

Na ulja za gašenje postavlja se zahtjev da posjeduju što kraće vrijeme trajanja parnog omotača (slika 6a). Ovo svojstvo je važno jer osigurava jednolično hlađenje čitave površine obratka i smanjuje zaostala naprezanja i deformacije. Ulja takvih karakteristika imaju prednost pred većinom ostalih ulja za gašenje. Na slici 9 uspoređena su ulja različitih brzina gašenja.



Slika 9. Usporedba T - v dijagrama gašenja test probe legure Inconel 600 u mineralnom ulju, ulju za intenzivno gašenje i ulju za gašenje visokih performansi [7]

3.2. Uzroci smanjenja kvalitete uporabnih svojstava ulja za kaljenje

Prilikom korištenja ulja za kaljenje, važno je, osim o zahtjevima na obradak, voditi računa i o sigurnosti okoliša i ljudi. Zato je bitno osigurati da je ulje kvalitetno i ispravno za korištenje. Dodavanjem raznih aditiva ulju, čestim provjerama i održavanjem omogućava se osiguranje kvalitete te duži radni vijek ulja za kaljenje. Kraći radni vijek ulja dovodi do manjka produktivnosti i veće potrošnje.

3.2.1. Degradacija ulja za kaljenje

Primarni uzroci degradacije ulja za gašenje su:

- Oksidacija

Oksidacija ulja za gašenje nastaje izlaganjem kisiku. Na slici 10 prikazana je ovisnost temperature o brzini hlađenja ulja za različita vremena trajanja oksidacije. Porastom temperature, brzina oksidacije približno se udvostručuje za svakih 10°C [8].

- Termička degradacija

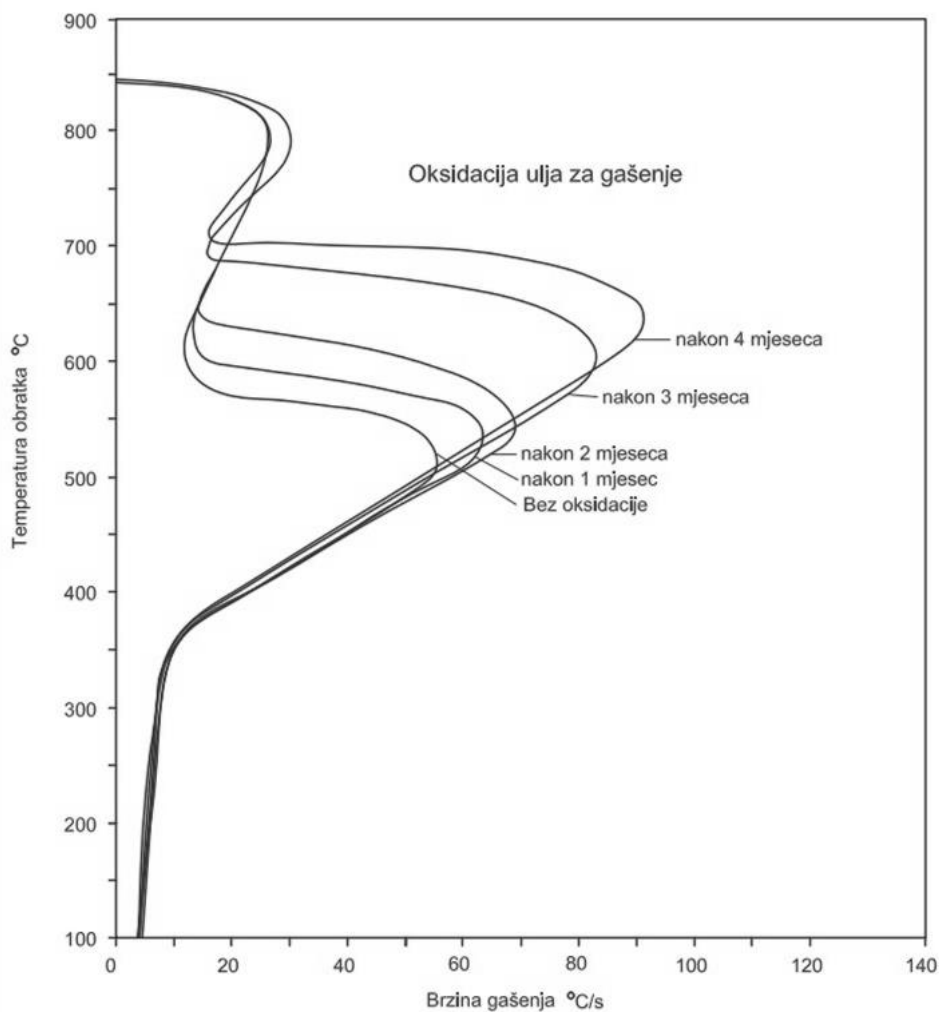
Termička degradacija nastaje izlaganjem temperaturama koje uzrokuju promjenu temeljnog ulja i aditiva.

- Kontaminacija

Kontaminacija može potjecati iz različitih izvora: voda, prašina, kamenac, čađa, sol.

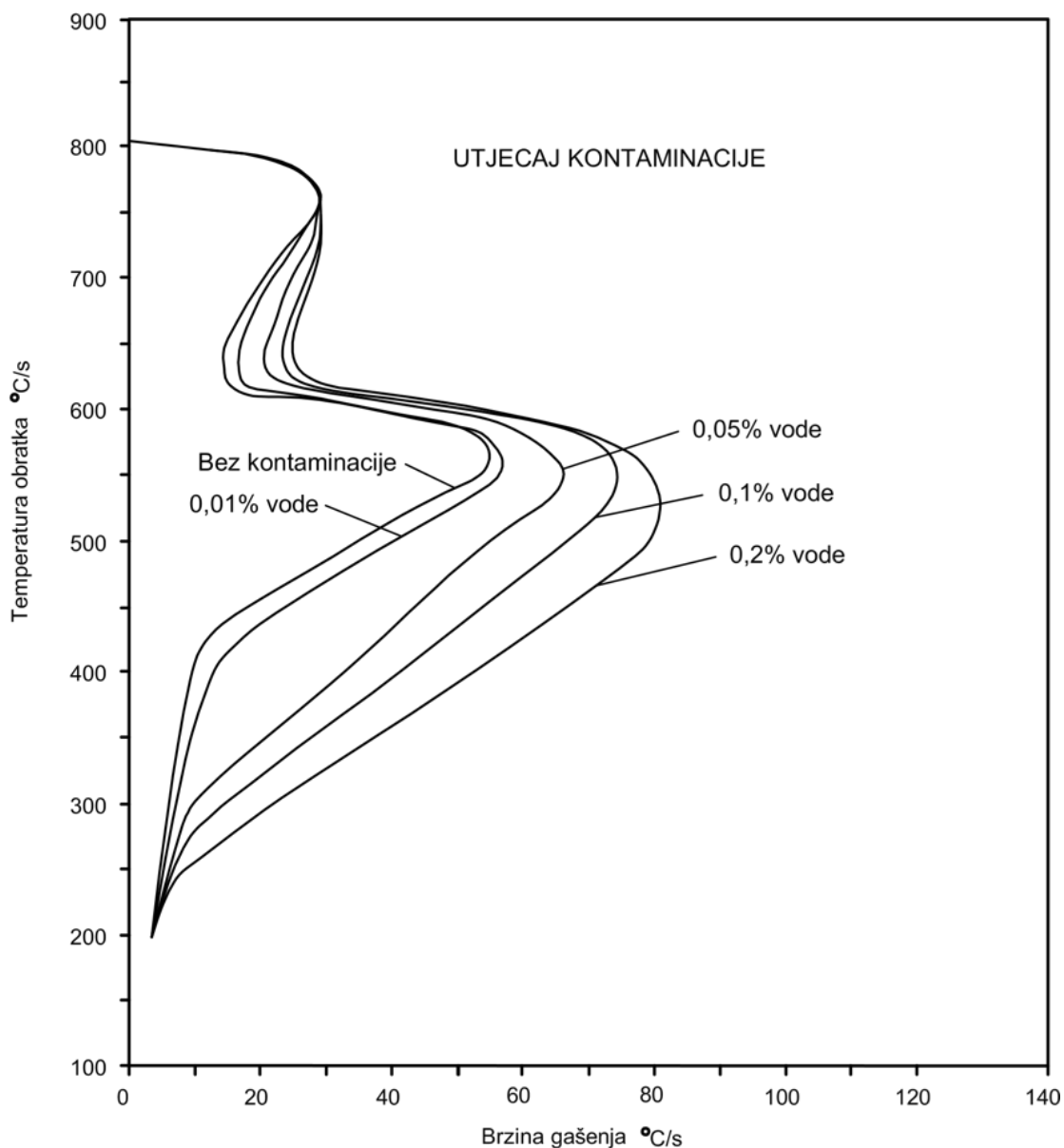
- Osiromašenje na aditivima

Osiromašenje na aditivima je normalna pojava koja proizlazi iz njihove funkcije, a nadopunjavaju se dodatkom novog ulja.



Slika 10. Utjecaj oksidacije ulja za gašenje na brzinu ohlađivanja [8]

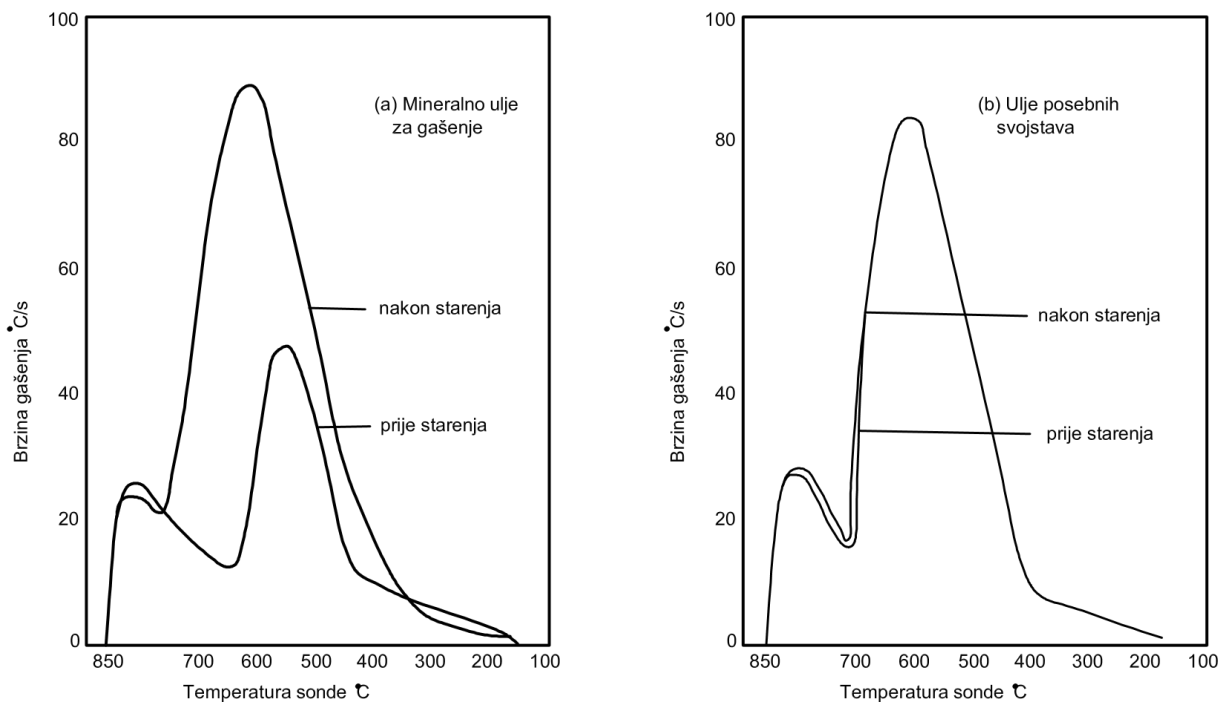
Najčešći uzrok promjene djelotvornosti ulja za gašenje je prisutnost vode u ulju. Čak i vrlo male količine vode u ulju mogu dovesti do nepoželjnih posljedica, npr. pojave pukotina ili velikog povećanja opasnosti od požara. Utjecaj sadržaja vode na brzinu ohlađivanja ulja s normalnom brzinom gašenja prikazana je na slici 11.



Slika 11. Utjecaj vode na brzinu ohlađivanja u nemiješanom ulju [8]

3.2.2. Proces starenja ulja za kaljenje

Uvjeti rada tijekom postupka gašenja izazivaju različite kemijske procese u ulju za gašenje. Zbog toga, sva ulja mijenjaju svoja svojstva tijekom upotrebe. Ta se pojava značajnih promjena karakteristika ulja zove starenje. Na slici 12 prikazane su ovisnosti brzine hlađenja o temperaturi mineralnog ulja i ulja posebnih svojstava. U ulja posebnih svojstava dodaju se aditivi za usporavanje starenja, što se uočava i iz mjerenja.



**Slika 12. Usporedba brzine gašenja prije i nakon starenja
a) mineralnih ulja i b) ulja posebnih svojstava [9]**

Iz slike 12 vidljivo je da je starenje kod mineralnih ulja dovelo do toga da je brzina gašenja veća nakon starenja ulja. Kod ulja posebnih svojstava starenje je neznatno utjecalo na sposobnost ulja za ohlađivanje. Primjećujemo da se duljim korištenjem u eksploataciji povećala djelotvornost ulja za ohlađivanje. Međutim, životni vijek ulja za gašenje ne ovisi samo o njegovoj sposobnosti ohlađivanja, već i o utjecaju kemijskih procesa koji dovode do velikog povećanja gustoće ulja, a takva se ulja ne mogu ponovno upotrebljavati u eksploataciji. U praksi se, radi smanjenja gubitaka, ulje za gašenje djelomično zamjenjuje i opskrbljuje novim, što može produljiti vijek trajanja i do nekoliko godina.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Ispitivanje ulja za kaljenje (gašenje)

Za praćenje procesa ohlađivanja u svrhu ispitivanja svojstava medija za ohlađivanje koristio se mjerno-analitički sustav IVF Smart Quench (slika 13).



Slika 13. Mjerni sustav IVF Smart Quench za ispitivanje krivulja ohlađivanja prema normi ISO 9950; ASTM D6200 [10]

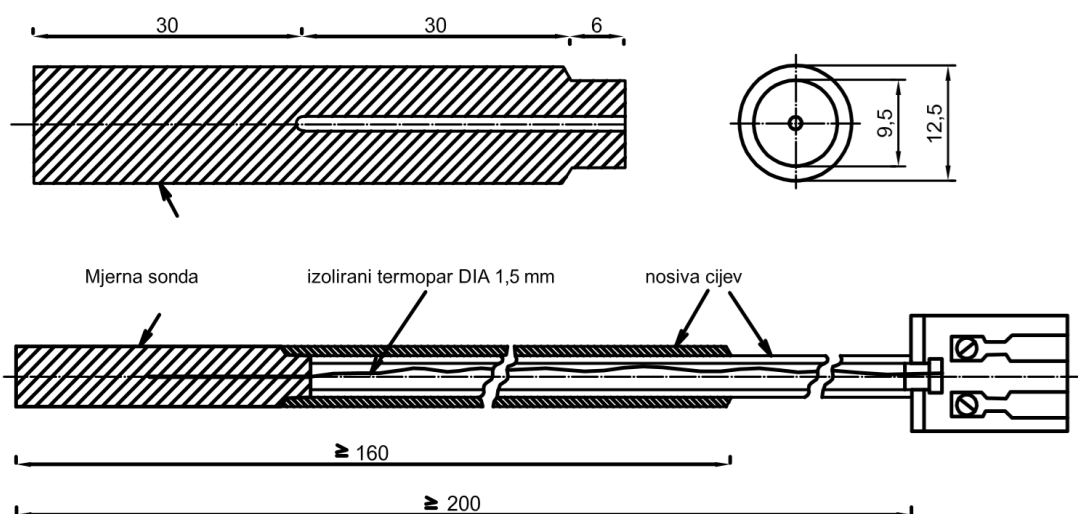
Mjerni sustav IVF Smart Quench sastoji se od mjerne probe, peći, mjerne posude, elektroničkog sustava za prihvatanje podataka i računalnog programa IVF SQ Integra ver. 4.1TM. Mjerna proba ima dimenzije $\varnothing 12,5 \times 60$ mm i načinjena je od legure Inconel 600 s izoliranim termoelementom tipa K (promjera 1,5 mm) ugrađenim u središtu probe te poliranom ili fino brušenom površinom probe.

Tablica 1. Sastav Inconel 600 legure prema ESPI METALS [10]

%							
Ni	Cr	Fe	Si	Mn	C	Cu	S
72,00	15,50	8,00	0,50	1,00	0,150	0,50	0,015

Karakteristike ovog ispitivanja mjernim sustavom IVF Smart Quench su sljedeće:

- električna peć IVF ima automatsku regulaciju temperature na $850 \pm 5^\circ\text{C}$,
- točnost regulacije temperature u peći je: $\pm 2,5^\circ\text{C} / 60 \text{ mm}$ visine peći,
- vrijeme ugrijavanja mjerne probe je 5 minuta,
- temperatura mjerne probe na početku ohlađivanja je 855°C ,
- vrijeme prikupljanja zapisa o ohlađivanju središta probe je 60 s,
- frekvencija uzorkovanja je 100 zapisa/sek (100 Hz),
- temperature ispitivanog sredstva za gašenje na početku snimanja krivulje ohlađivanja su 23°C i 50°C ,
- temperatura prostorije je $25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Slika 14. Shematski prikaz temperaturne mjerne probe za ispitivanje krivulja ohlađivanja prema normi ISO 9950; ASTM D6200 [4]

Provedba ispitivanja počinje ugrijavanjem mjerne probe u vremenu od 5 minuta na temperaturu 855°C. Nakon zagrijavanja mjerna proba se uranja u mirujuće sredstvo za ohlađivanje. Tijekom ohlađivanja elektronički mjerni sustav bilježi i pohranjuje iznose temperature u središtu mjerne probe izabranom frekvencijom uzorkovanja. Primjenom računalnog programa “IVF SQ Integra” iz snimljene krivulje ohlađivanja središta probe određuju se vremena ohlađivanja od 855°C do 600°C, 400°C i 200°C i oblik i vrijednosti krivulje brzine ohlađivanja.

Karakteristične veličine ohlađivanja su sljedeće:

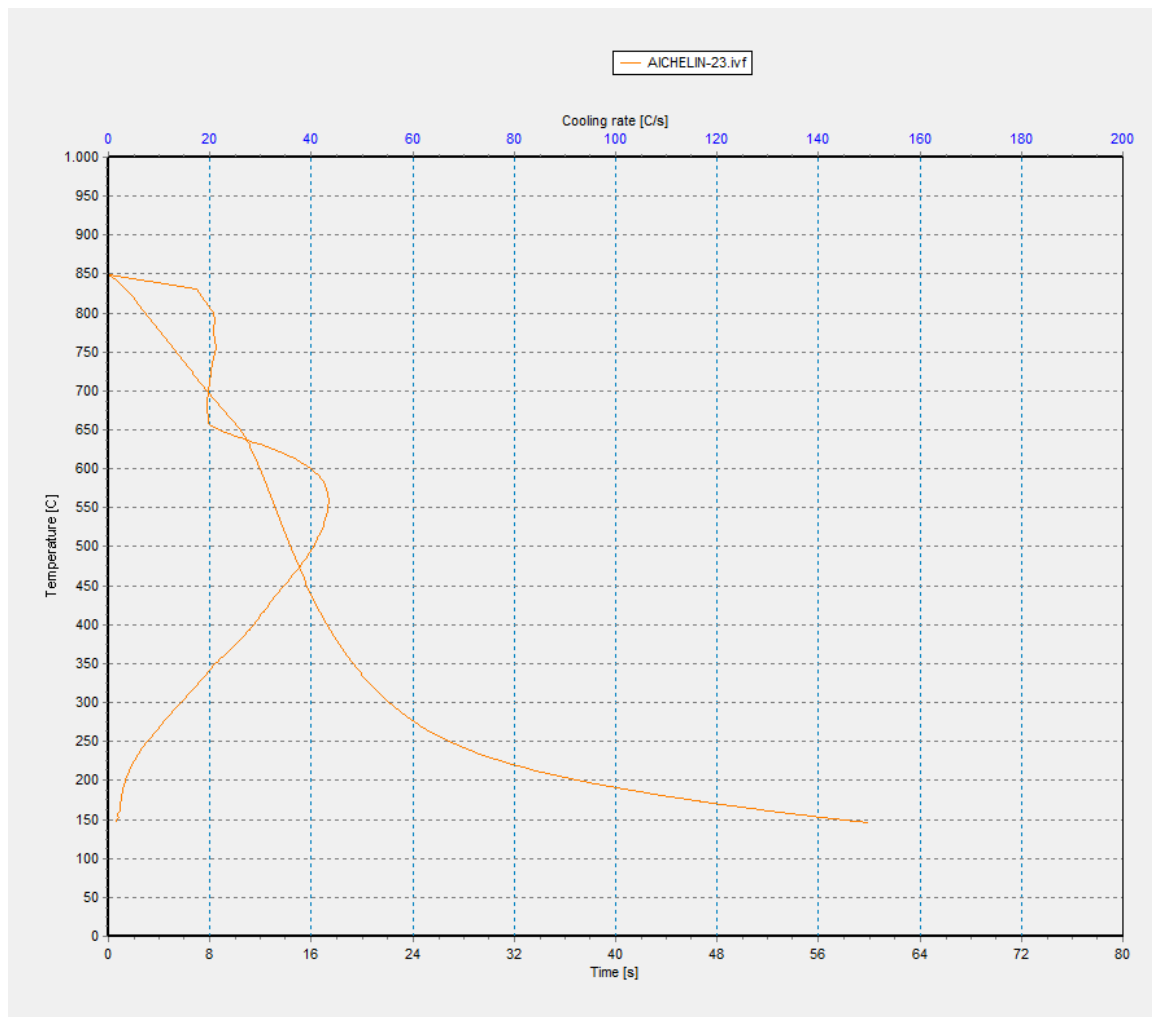
- $CR300$ [°C/s] brzina ohlađivanja pri 300°C,
- $CR550$ [°C/s] brzina ohlađivanja pri 550°C,
- $CRMax$ [°C/s] maksimalna brzina ohlađivanja,
- $T(CRMax)$ [°C] temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja,
- $t(CRMax)$ [s] vrijeme za koje se postiže maksimalna brzina ohlađivanja,
- $Time\ to\ 200^{\circ}C$ [s] vrijeme ohlađivanja do 200°C,
- $Time\ to\ 400^{\circ}C$ [s] vrijeme ohlađivanja do 400°C,
- $Time\ to\ 600^{\circ}C$ [s] vrijeme ohlađivanja do 600°C,
- T_{vp} [°C] temperatura prijelaza iz faze parnog omotača u fazu mjehuričastog vrenja,
- T_{cp} [°C] temperatura prijelaza iz faze mjehuričastog vrenja u konvekcijski prijelaz topline.

U tablici 2 prikazana su ispitivana ulja (s početnim temperaturama 23°C i 50°C).

Tablica 2. Ispitivana ulja

ULJE	KOLIČINA
AICHELIN- 23 °C	1 l
AICHELIN- 50°C	1 l
SCHWARZ- 23 °C	1 l
SCHWARZ- 50 °C	1 l
SITI- 23°C	1 l
SITI- 50°C	1 l

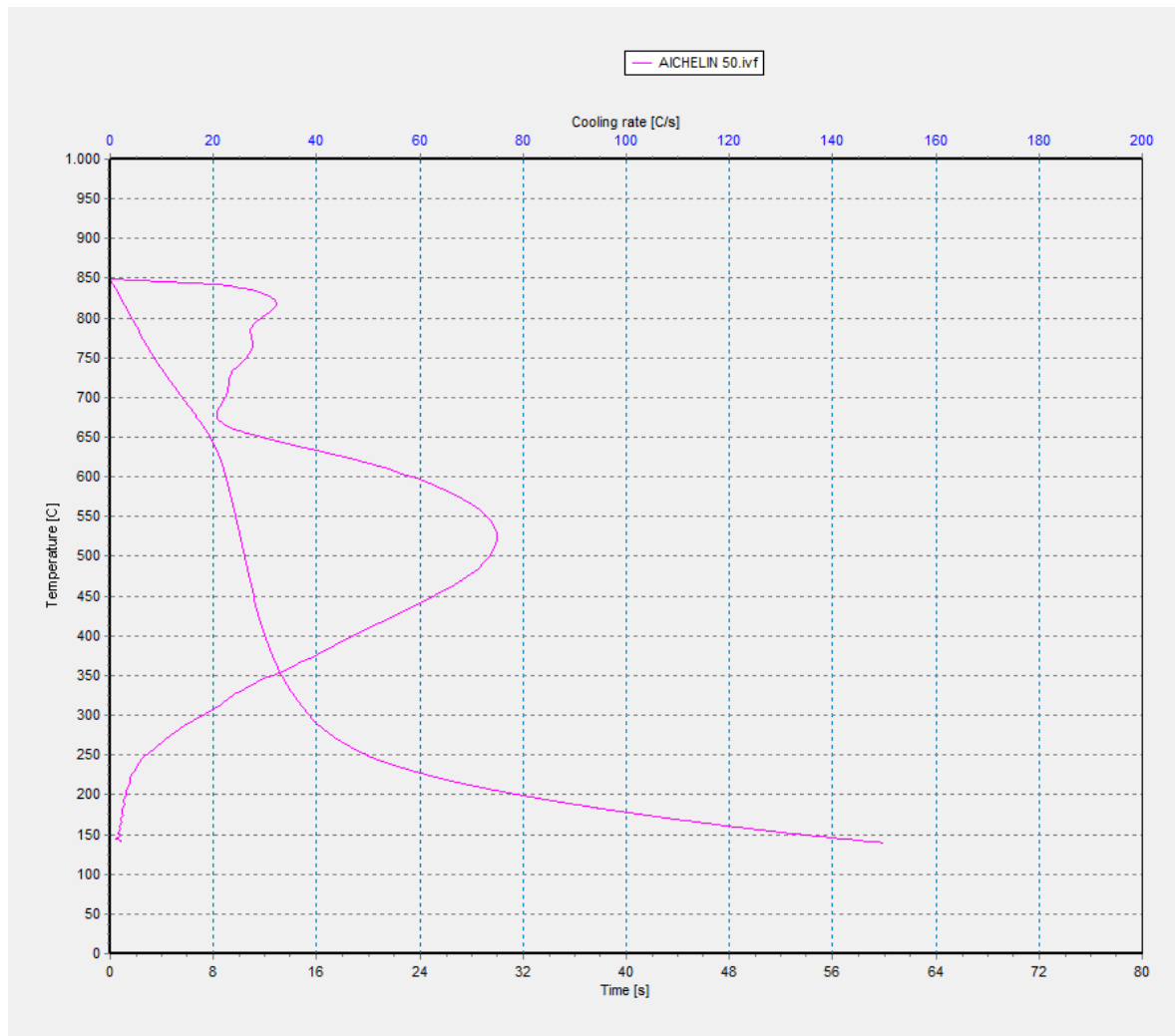
Na slikama 15-20 grafički su prikazane krivulje ohlađivanja i krivulje brzine ohlađivanja, a na tablicama 3-8 tabelarno su prikazane karakteristične veličine ohlađivanja za svako od ispitivanih ulja.



Slika 15. Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake AICHELIN-23°C

Tablica 3. Karakteristične veličine ohlađivanja za AICHELIN-23°C

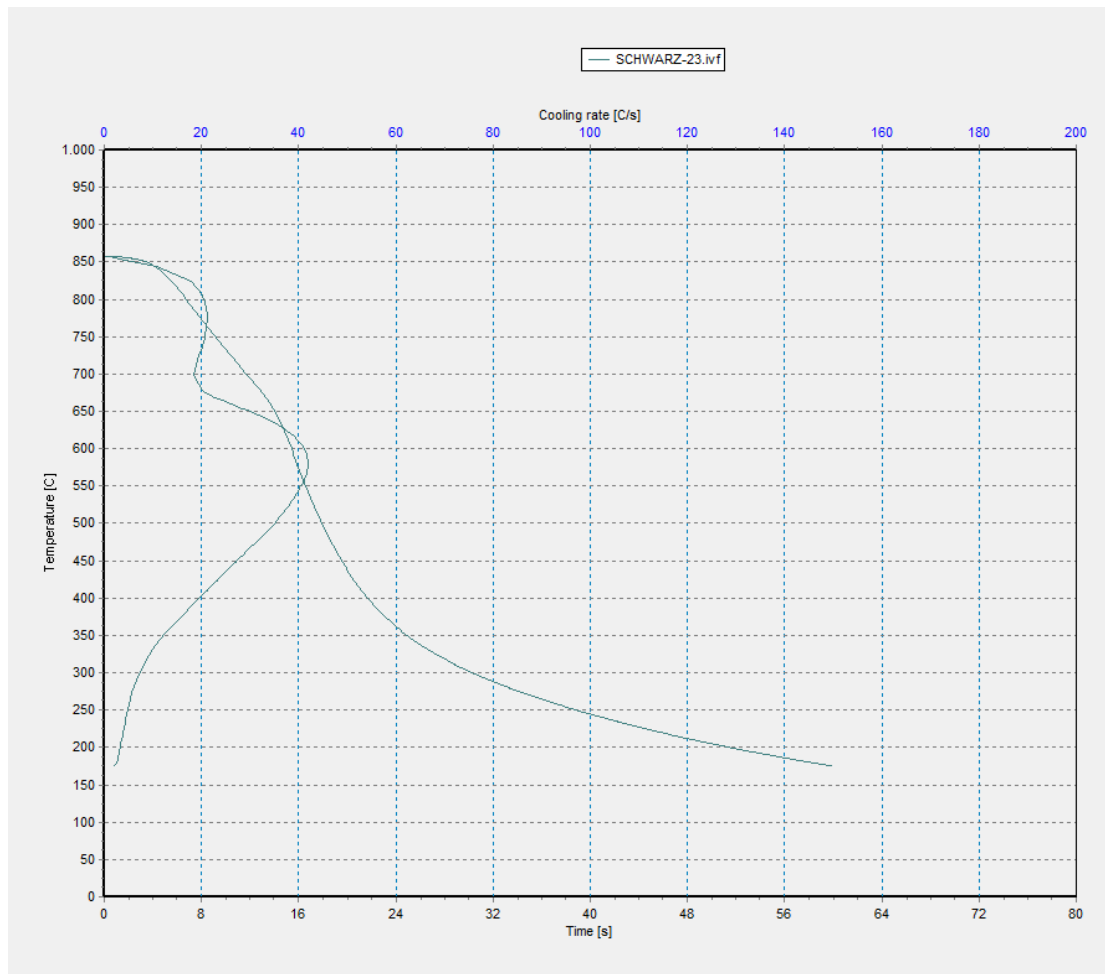
Ulje	AICHELIN-23°C
CR_{300} [°C/s]	14.19
CR_{550} [°C/s]	43.27
CR_{Max} [°C/s]	43.36
$T(CR_{Max})$ [°C]	556.64
$t(CR_{Max})$ [s]	13.01
$Time\ to\ 200^{\circ}C$ [s]	37.14
$Time\ to\ 400^{\circ}C$ [s]	17.27
$Time\ to\ 600^{\circ}C$ [s]	11.99
T_{vp} [°C]	666.99
T_{cp} [°C]	208.24



Slika 16. Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake AICHELIN-50°C

Tablica 4. Karakteristične veličine ohlađivanja za AICHELIN 50°C

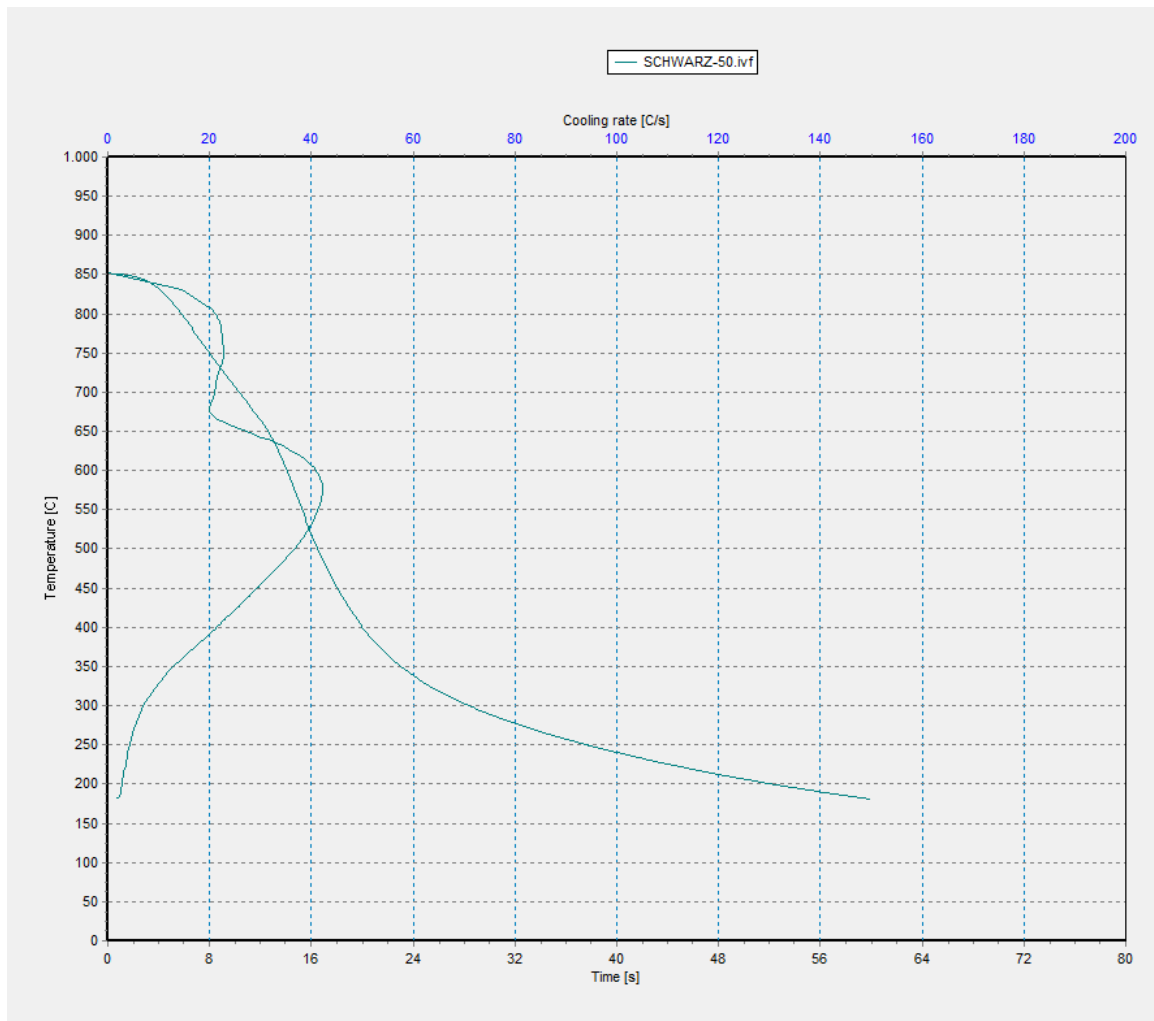
Ulje	AICHELIN-50°C
CR_{300} [°C/s]	15.65
CR_{550} [°C/s]	46.36
CR_{Max} [°C/s]	47.68
$T(CR_{Max})$ [°C]	582.92
$t(CR_{Max})$ [s]	10.91
$Time\ to\ 200^{\circ}C$ [s]	33.69
$Time\ to\ 400^{\circ}C$ [s]	15.54
$Time\ to\ 600^{\circ}C$ [s]	10.55
T_{vp} [°C]	730.30
T_{cp} [°C]	177.88



Slika 17. Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake SCHWARZ-23°C

Tablica 5. Karakteristične veličine ohlađivanja za SCHWARZ 23°C

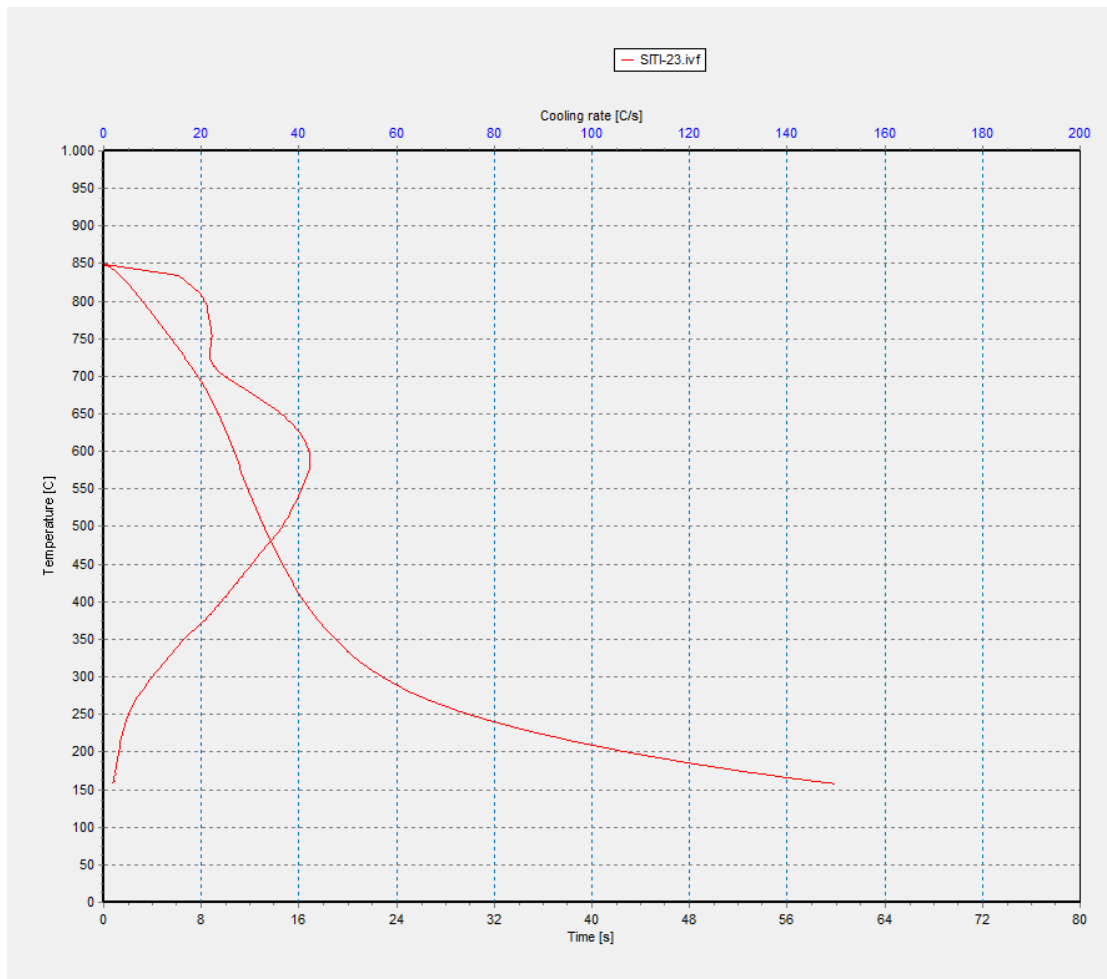
Ulje	SCHWARZ-23°C
CR_{300} [°C/s]	7.33
CR_{550} [°C/s]	40.46
CR_{Max} [°C/s]	41.88
$T(CR_{Max})$ [°C]	580.97
$t(CR_{Max})$ [s]	15.87
$Time\ to\ 200^{\circ}C$ [s]	51.46
$Time\ to\ 400^{\circ}C$ [s]	21.7
$Time\ to\ 600^{\circ}C$ [s]	15.41
T_{vp} [°C]	701.35
T_{cp} [°C]	227.45



Slika 18. Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake SCHWARZ-50°C

Tablica 6. Karakteristične veličine ohlađivanja za SCHWARZ 50°C

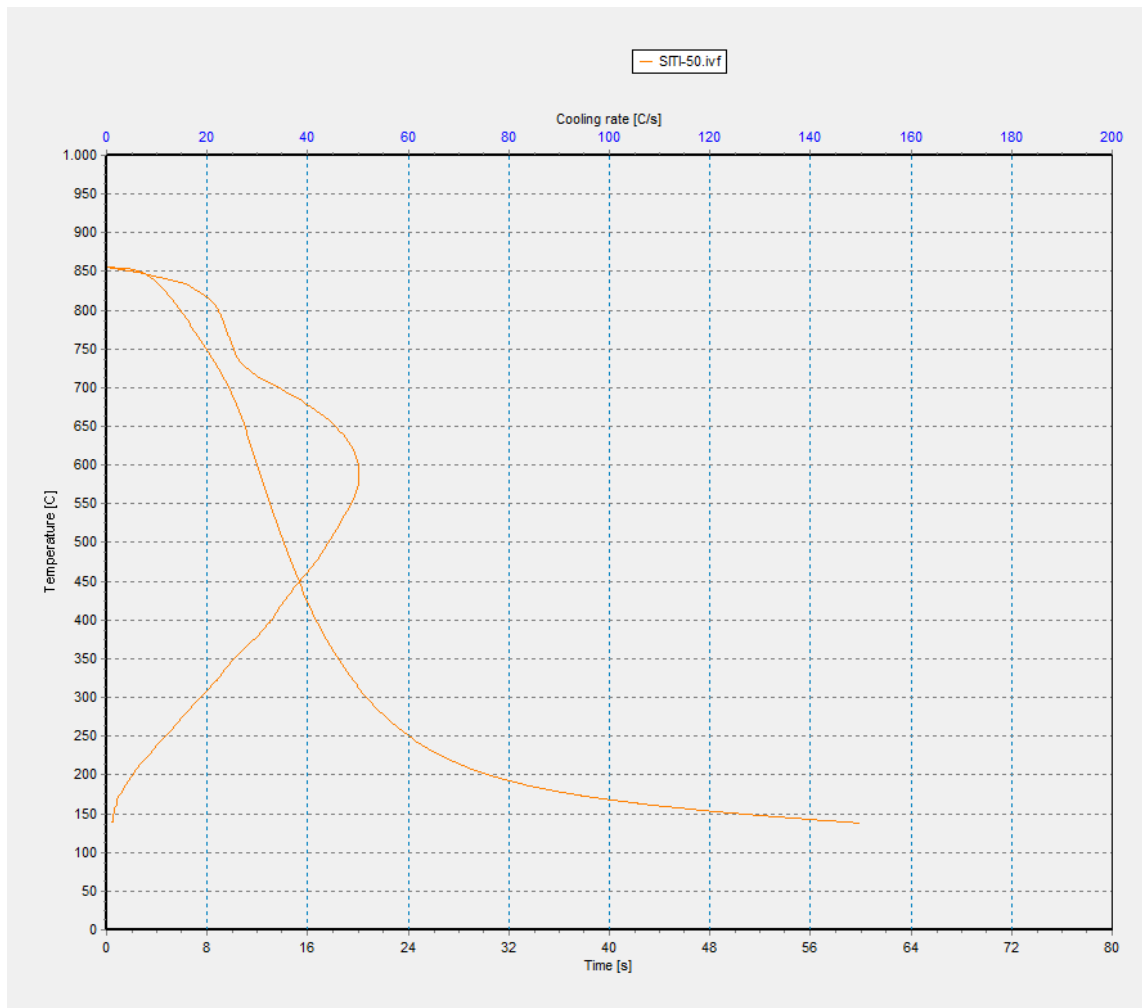
Ulje	SCHWARZ-50°C
CR_{300} [°C/s]	7.00
CR_{550} [°C/s]	41.35
CR_{Max} [°C/s]	42.16
$T(CR_{Max})$ [°C]	576.80
$t(CR_{Max})$ [s]	14.63
$Time\ to\ 200^{\circ}C$ [s]	52.2
$Time\ to\ 400^{\circ}C$ [s]	20.04
$Time\ to\ 600^{\circ}C$ [s]	14.07
T_{vp} [°C]	678.43
T_{cp} [°C]	240.95



Slika 19. Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake SITI-23°C

Tablica 7. Karakteristične veličine ohlađivanja za SITI-23°C

Ulje	SITI-23°C
<i>CR300</i> [°C/s]	9.90
<i>CR550</i> [°C/s]	40.60
<i>CRMax</i> [°C/s]	42.24
<i>T(CRMax)</i> [°C]	589.44
<i>t(CRMax)</i> [s]	10.91
<i>Time to 200°C</i> [s]	42.88
<i>Time to 400°C</i> [s]	16.49
<i>Time to 600°C</i> [s]	10.66
<i>T_{vp}</i> [°C]	729.77
<i>T_{cp}</i> [°C]	236.61



Slika 20. Karakteristike ohlađivanja ispitivanog uzorka ulja za kaljenje oznake SITI- 50°C

Tablica 8. Karakteristične veličine ohlađivanja za SITI-50°C

Ulje	SITI-50°C
CR_{300} [°C/s]	18.71
CR_{550} [°C/s]	48.57
CR_{Max} [°C/s]	50.23
$T(CR_{Max})$ [°C]	586.92
$t(CR_{Max})$ [s]	12.27
$Time\ to\ 200^{\circ}C$ [s]	30.40
$Time\ to\ 400^{\circ}C$ [s]	16.71
$Time\ to\ 600^{\circ}C$ [s]	12.01
T_{vp} [°C]	855.01
T_{cp} [°C]	150.97

4.2. Rezultati ispitivanja

Dobiveni rezultati ovisnosti temperature o vremenu i brzini ohlađivanja pokazuju da su prisutne sve tri faze: faza parnog omotača, faza mjehurastog vrenja i faza konvekcije (slika 7b).

U ovom radu kod svih ispitivanih ulja (tablice 3 do 8) postignute su maksimalne brzine ohlađivanja:

$$CR_{Max} < 51 \text{ [}^\circ\text{C/s]},$$

a vremena potrebna za postizavanje ove brzine su:

$$t(CR_{Max}) < 15,9 \text{ [s]}.$$

Iz literaturnih podataka (slika 9), maksimalne brzine gašenja u ulju visokih performansi i intenzivnom ulju, imaju vrijednost:

$$CR_{Max} \sim 80 \text{ [}^\circ\text{C/s]}.$$

Rezultati u ovom radu pokazuju da ispitivana ulja imaju vrlo male brzine ohlađivanja i spadaju u blaga sredstva, tako da pri obradi nisu primjenljiva kod konstrukcijskih i alatnih čelika većeg presjeka, jer se ne postiže dovoljna tvrdoća nakon kaljenja.

5. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu ispitivana je sposobnost ohlađivanja ulja: AICHELIN-23, AICHELIN-50, SCHWARZ-23, SCHWARZ-50, SITI-23 i SITI-50.

Ispitivanja su provedena pomoću test probe od Inconel 600 legure prema ISO 9950 standardu. Ova norma propisuje cilindričnu geometriju probe, dimenzija $\phi 12,5 \times 60$ mm. Mjerni sustav bio je IVF SmartQuench s računalnim programom IVF SQ Integra. Rezultati mjerenja prikazani su grafički kao dijagrami „temperatura-vrijeme ohlađivanja” i „brzina ohlađivanja-temperatura”. Iz dobivenih rezultata pomoću IVF SQ Integra programa određeni su parametri unešeni u tablice (3-8): temperatura maksimalne brzine ohlađivanja i vrijeme za koje se ta brzina postiže, vrijednost pripadajuće maksimalne brzine ohlađivanja kao i temperatura prijelaza iz faze parnog omotača u fazu mjehurastog vrenja i iz faze mjehurastog vrenja u fazu konvekcije.

Analiza rezultata je pokazala da ispitivana ulja imaju male brzine ohlađivanja što ukazuje da su ta ulja tijekom rada zbog oksidacije i izgaranja komponenti ulja tj. starenja promijenila svojstva. Prema dobivenim vrijednostima, zbog nedovoljne brzine ohlađivanja takva ulja ne bi se mogla primijeniti kod konstrukcijskih i alatnih čelika, pogotovo za veće dimenzije predmeta, jer se ne postiže dovoljna tvrdoća nakon kaljenja.

LITERATURA

- [1] Stupnišek, M., Cajner, F., Osnove toplinske obradbe metala, Sveučilište u Zagrebu, 2001.
- [2] Cajner, F., Matijević, B., Toplinska obrada, Autorizirane podloge za predavanja, FSB Zagreb, 2012.
- [3] Stanečić J., Usporedba sposobnosti ohlađivanja biljnih i mineralnih ulja za gašenje, diplomski rad, Zagreb, 2015.
- [4] Pedišić, Lj., Matijević, B., Munić. J., Utjecaj koncentracije vodomješivih tekućina za obradbu metala na sposobnost ohlađivanja, Goriva i maziva 47, 6 (2008) 437-462.
- [5] Landek D., Cajner F., Toplinska obrada i površinska zaštita, podloge za vježbe, Ispitivanje sredstava za gašenje, Zagreb, 2010.
- [6] Scott MacKenzie D., Lazerev I., Care and Maintenance of Quench Oils, Journal of Heat Treatment and Materials 71, 5 (2016) 230-236.
- [7] Bashvord A., Mills A.J., The Development of Improved Additives for Quenching Oils Using Laboratory Simulation, Heat treatment of Metals, 1 (1984) 9-14.
- [8] Wachter D.A., Totten G.E., Webster G.M., Quenchant fundamentals: Quench oil bath maintenance, Adv. Mat. & Proc., 1997.
- [9] Liščić B., Tensi H.M., Luty W., Theory and Technology of Quenching, 1992.
- [10] <https://www.swerea.se/en/areas-of-expertise/manufacturing-processes/heat-treatment/ivf-smartquench-equipment>

PRILOZI

- I. CD-R disc