

Ispitivanje sposobnosti ohlađivanja biljnih ulja za kaljenje

Jurišić, Darijo

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:235:754082>

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

DIPLOMSKI RAD

Darijo Jurišić

Zagreb, 2021. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor

Prof. dr. sc. Božidar Matijević

Student

Darijo Jurišić

Zagreb, 2021. godina.

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

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Božidaru Matijeвиću i asistentici Izabeli Martinez, mag. ing. mech. na stručnoj pomoći, susretljivosti i strpljenju pruženim prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem svojim roditeljima, sestri i djevojci koji su mi bili velika podrška tijekom cijelog studija.

Darijo Jurišić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	602-04/21-6/1
Ur. broj:	15-1703-21

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DARIJO JURIŠIĆ**

Mat. br.: 0035206521

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje sposobnosti ohlađivanja biljnih ulja za kaljenje**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Testing the cooling properties of vegetable oils as quenching media**

Opis zadatka:

Različite vrste ulja se između ostalog koriste kao medij za ohlađivanje u procesu kaljenja. Brzina ohlađivanja kod ulja se može mijenjati zbog različitih utjecaja kao što su: kemijski sastav ulja, temperatura ulja, promjena brzine gibanja ulja, namjerno dodavanje vode u ulja te promjenom svojstava tijekom eksploatacije. U pogonskim uvjetima 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...). U novije vrijeme kao ulja za gašenje sve se više ispituju biljna ulja za koja u literaturi nema dovoljno podataka o njihovim svojstvima. U radu treba opisati biljna ulja za kaljenje te primjenom standardizirane laboratorijske metode za određivanje brzine gašenja odrediti promjenu sposobnosti ohlađivanja dostupnih biljnih ulja različitog kemijskog sastava. U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualnu pomoć prilikom izrade rada.

Zadatak zadan:
30. rujna 2021.

Rok predaje rada:
2. prosinca 2021.

Predviđeni datum obrane:
13. prosinca do 17. prosinca 2021.

Zadatak zadao:
prof. dr. sc. Božidar Matijević

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD.....	1
2. OPĆENITO O TOPLINSKOJ OBRADI.....	2
2.1 Osnovna podjela postupaka toplinskih obrada.....	3
3. KALJENJE ČELIKA.....	4
3.1 Postupak kaljenja čelika kroz povijest	5
3.2 Priprema čelika namijenjenog za kaljenje.....	5
3.3 Utjecaj legirnih elemenata kod kaljenja	6
3.4 Predgrijavanje čelika	6
3.5 Ispitivanje tvrdoće čelika nakon kaljenja	7
3.5.1 Ispitivanje tvrdoće po Rockwell-u	8
3.5.2 Ispitivanje tvrdoće po Vickers-u	9
3.5.3 Ispitivanje tvrdoće po Brinell-u	10
4. GAŠENJE ČELIKA	12
4.1 TTT dijagrami	12
4.1.1 Prikaz hlađenja austenita u TTT-dijagramu.....	14
4.2 Mediji za gašenje čelika	14
4.2.1 Gašenje u vodi.....	17
4.2.2 Gašenje u solnoj kupci	17
4.2.3 Gašenje u ulju	17
4.2.4 Gašenje u otopini natrijevog hidroksida.....	18
4.2.5 Hlađenje na zraku	18
4.3 Duboko hlađenje	18
4.4 Metode za gašenje čelika	19
5. BILJNA ULJA ZA GAŠENJE	21

6. EKSPERIMENTALNI DIO	25
6.1 Opis opreme i metode ispitivanja.....	25
6.2 Ispitivana biljna ulja	27
6.3 Rezultati provedenih ispitivanja.....	30
7. ZAKLJUČAK.....	37
LITERATURA.....	38
PRILOZI.....	40

POPIS SLIKA

Slika 1. Općeniti dijagram postupka toplinske obrade	2
Slika 2. Shematski prikaz stvaranja martenzitne mikrostrukture iz austenitnog zrna	4
Slika 3. Dijagramski prikaz 3 različita režima za predgrijavanje alatnih čelika	7
Slika 4. Uređaj (tvrdomjer) za ispitivanje tvrdoće po Rockwell-u. Model KB 150 R.....	9
Slika 5. Uređaj (tvrdomjer) za ispitivanje tvrdoće po Vickers-u. Model KB 30 SR Video SA (poluautomatski) / FA (potpuno automatski)	10
Slika 6. Uređaj (tvrdomjer) za ispitivanje tvrdoće po Brinell-u. Model KB 250 - 3000	11
Slika 7. Konstrukcija TTT-dijagrama	13
Slika 8. Krivulja izotermičkog hlađenja (lijevo) i kontinuiranog hlađenja (desno).....	14
Slika 9. Nastajanje Leidenfrostovog fenomena kod gašenja obratka.....	16
Slika 10. Dijagramski prikaz faza gašenja	17
Slika 11. Duboko hlađenje u ukapljenom dušiku (do -196 °C)	19
Slika 12. IVF Smart Quench mjerni sustav	26
Slika 13. Dio biljnih ulja korištenih u ispitivanju	28
Slika 14. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za kokosovo ulje	31
Slika 15. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za maslinovo ulje	32
Slika 16. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za palmينو ulje.....	33
Slika 17. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za repičino ulje.....	34
Slika 18. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za ulje od šafranike	35
Slika 19. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za suncokretovo ulje	36

POPIS TABLICA

Tablica 1. Standardna svojstva biljnih ulja	22
Tablica 2. Svojstva viskoznosti za različita biljna i naftna ulja	23
Tablica 3. Karakteristične veličine ohlađivanja	27
Tablica 4. Količine i oznake ispitivanih biljnih ulja	29
Tablica 5. Karakteristične veličine ohlađivanja za kokosovo ulje pri različitim početnim temperaturama	31
Tablica 6. Karakteristične veličine ohlađivanja za maslinovo ulje pri različitim početnim temperaturama	32
Tablica 7. Karakteristične veličine ohlađivanja za palmino ulje pri različitim početnim temperaturama	33
Tablica 8. Karakteristične veličine ohlađivanja za repičino ulje pri različitim početnim temperaturama	34
Tablica 9. Karakteristične veličine ohlađivanja za ulje od šafranike pri različitim početnim temperaturama	35
Tablica 10. Karakteristične veličine ohlađivanja za suncokretovo ulje pri različitim početnim temperaturama	36

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A_1	°C	Temperatura eutektoidne pretvorbe
A_3	°C	Temperaturna granica između područja γ' i $\gamma' + \alpha'$
A		austenit
A	mm ²	površina
A_p		pothlađeni austenit
B		bainit
$CR_{Max21^\circ C}$	°C/s	maksimalna brzina ohlađivanja pri početnoj temperaturi ulja 21 °C
$CR_{Max50^\circ C}$	°C/s	maksimalna brzina ohlađivanja pri početnoj temperaturi ulja 50 °C
$CR_{Max80^\circ C}$	°C/s	maksimalna brzina ohlađivanja pri početnoj temperaturi ulja 80 °C
d	mm	aritmetička sredina dijagonala indentacije
F		ferit
F	N	sila
HV	HV	tvrdoća po Vickersu
K		karbid
K''		sekundarni karbid
M		martenzit
M_s	°C	temperatura početka martenizitne pretvorbe
M_f	°C	temperatura završetka martenizitne pretvorbe
P		perlit
T	K	apsolutna temperatura
$T(CR_{Max21^\circ C})$	°C	temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja pri početnoj temperaturi ulja 21 °C
$T(CR_{Max50^\circ C})$	°C	temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja pri početnoj temperaturi ulja 50 °C
$T(CR_{Max80^\circ C})$	°C	temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja pri početnoj temperaturi ulja 80 °C

$t(CR_{Max21^{\circ}C})$	s	vrijeme nakon kojeg se postiže maksimalna brzina ohlađivanja pri početnoj temperaturi ulja 21 °C
$t(CR_{Max50^{\circ}C})$	s	vrijeme nakon kojeg se postiže maksimalna brzina ohlađivanja pri početnoj temperaturi ulja 50 °C
$t(CR_{Max80^{\circ}C})$	s	vrijeme nakon kojeg se postiže maksimalna brzina ohlađivanja pri početnoj temperaturi ulja 80 °C
Δt	s	promjena vremena
t_a	s	vrijeme austenitizacije
V	m ³	volumen
α	W/m ² K	koeficijent prijelaza topline
ϑ	°C	temperatura
ϑ_a	°C	temperatura austenitizacije
ϑ_{iz}	°C	temperatura izotermičke pretvorbe
$\vartheta_{t.o.}$	°C	temperatura toplinske pretvorbe
λ	W/mK	koeficijent toplinske vodljivosti
\emptyset	mm	promjer

SAŽETAK

U ovom radu sažeto su opisani različiti postupci toplinske obrade, a detaljnije je opisan postupak kaljenja sa svim njegovim fazama. Fokus ovog rada stavljen je na posljednju fazu u procesu kaljenja - fazu gašenja (ohlađivanja). Navode se i detaljnije opisuju u praksi najkorištenija sredstva za gašenje kod provođenja postupka kaljenja. Ističe se ekološka potreba za što većom primjenom biljnih ulja među sredstvima korištenim za gašenje metala prilikom kaljenja. U eksperimentalnom dijelu rada uspoređena su biljna ulja od: kokosa, masline, palme, repice, šafranike i suncokreta. U procesu ohlađivanja s namjenom praćenja svojstava medija za gašenje korišten je mjerno-analitički sustav IVF Smart Quench pomoću kojeg su ranije navedena ulja ispitana te su zabilježene karakteristične veličine ohlađivanja, odnosno brzine ohlađivanja pri 300 °C i 500 °C, maksimalna brzina ohlađivanja i vrijeme i temperatura pri kojoj je ista postignuta te vremena ohlađivanja do 200 °C, 400 °C i 600 °C. Sva ulja su ispitana na početnim temperaturama od 21 °C, 50 °C i 80 °C te je napravljena tablična i dijagramska usporedba ispitanih ulja. Na kraju rada dan je zaključak argumentiran dobivenim rezultatima.

Ključne riječi: kaljenje, gašenje, biljna ulja, karakteristične veličine ohlađivanja

SUMMARY

In this work, various heat treatment processes are briefly described, and the hardening process with all its phases is described in more detail. The focus of this work is put on the last phase of hardening - the quenching phase (the cooling phase). Most used media for quenching in practice are stated and described in detail. The ecological need for greater integration of vegetable oils for cooling metals during quenching stands out. Vegetable oils from coconut, olive, palm, rapeseed, saffron and sunflower were compared in the experimental part of the work. With the purpose of monitoring the properties of quenching media a measurement analytical system IVF Smart Quench was used, with which the previously mentioned oils were tested, and their cooling characteristics were recorded, that are their cooling speed at 300 °C and 500 °C, the maximum cooling speed and time and temperature at which it is reached and cooling time to 200 °C, 400 °C and 600 °C. All oils were tested with the initial temperatures of 21 °C, 50 °C and 80 °C and a tabular and diagram comparison of all the examined oils was made. At the end of the work, the conclusion is given supported by the obtained results.

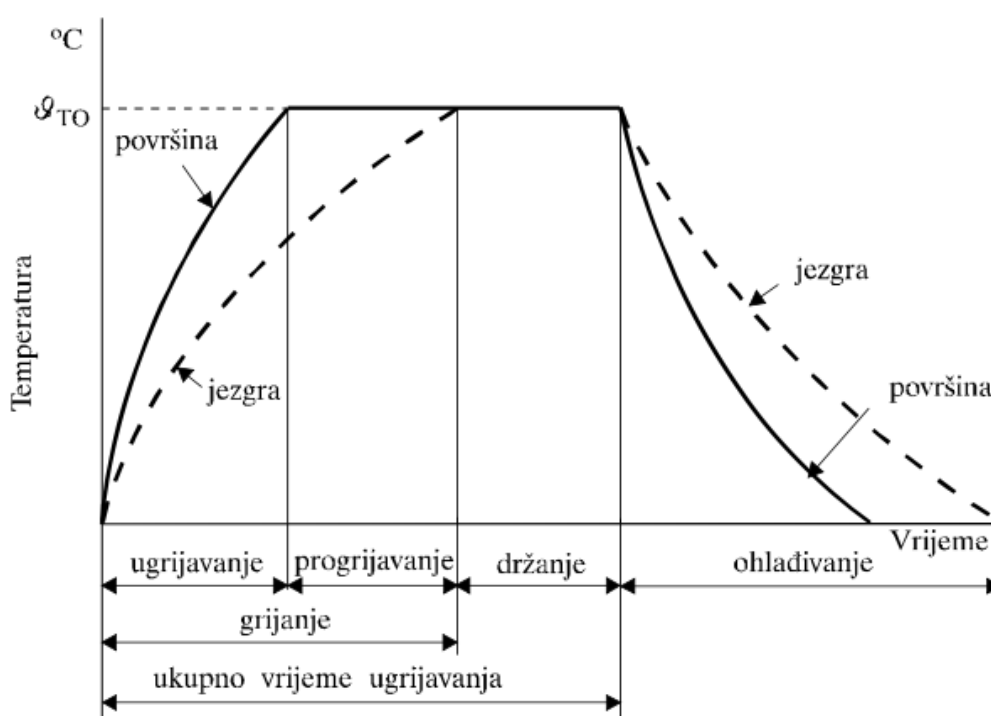
Key words: hardening, quenching, vegetable oils, cooling characteristics

1. UVOD

Metali su jedinstveni po tome što se njihova struktura može značajno promijeniti zagrijavanjem i naknadnim hlađenjem uzorka. Regulacijom brzine i intenziteta procesa zagrijavanja i hlađenja te pravilnim odabirom najpogodnijeg sredstava za gašenje (hlađenje) materijali se mogu transformirati i oblikovati na načine koji direktno utječu na tvrdoću, čvrstoću, duktilnost te ostala svojstva metala. U zadnjem desetljeću poznat je globalni problem zagađenja te nastojanja korištenja energije dobivene iz obnovljivih izvora energije. Tim smjerom vođeni, znanstvenici diljem svijeta vrše razna ispitivanja pomoću kojih bi uporaba biljnih ulja za kaljenje nadmašila uporabu naftnih ulja. Biljna ulja su proizvedena na biološkoj bazi, ekološki su prihvatljiva, obnovljiva i stoga pružaju mogućnost doprinosu energetske neovisnosti i sigurnosti.

2. OPĆENITO O TOPLINSKOJ OBRADI

Svojstva i sastav osnovnog materijala možemo promijeniti, odnosno poboljšati legiranjem. Osnovni nedostatak legiranja je taj što se legiranje primjenjuje tijekom same proizvodnje materijala. Iznimno, u nekim slučajevima, možemo posebnim postupcima modificiranja površine naknadno legirati sam materijal. Sljedeća opcija koju razmatramo s ciljem poboljšanja svojstava je obrada deformiranjem u hladnom stanju, no njen nedostatak je dosta sužen opseg primjene na točno specifične dijelove te moguća manipulacija isključivo svojstvom čvrstoće. Isto tako obradom deformiranjem mijenjamo oblik i dimenzije samog predmeta što nam također predstavlja problem. Tu dolazimo do toplinske obrade koja predstavlja najzastupljeniju metodu za promjenu svojstava materijala, a čiji je postupak prikazan dijagramom na slici 1. Glavna prednost toplinske obrade je mogućnost naknadne obrade strojnih dijelova nakon što već posjedujemo gotovi oblik strojnog dijela. Nedostatak toplinske obrade je taj što je u većini slučajeva složen i skup proces koji iziskuje obučen kadar te znatno veća sredstva od prethodno navedenih metoda. Iz toga razloga u praksi se toplinska obrada često primjenjuje u kombinaciji s ranije navedenim metodama promijene svojstava predmeta.



Slika 1. Općeniti dijagram postupka toplinske obrade [1]

2.1 Osnovna podjela postupaka toplinskih obrada

U osnovi, postupci toplinske obrade mogu se podijeliti u dvije osnovne kategorije, a to su toplinska obrada cijelog obratka i toplinska obrada površine obratka.

Toplinska obrada cijelog obratka dijeli se na postupke:

- kaljenja – cilj je gašenjem obratka s temperature austenitizacije postići pretvorbu austenita u martenzit s prvenstvenom namjenom povećanja tvrdoće obratka,
- popuštanja – nakon izotermnog držanja na određenoj temperaturi te sporog hlađenja cilj je eliminacija zaostalih naprezanja te povećanje žilavosti obratka,
- žarenja – postizanje bolje obradivosti i oblikovljivosti u hladnom stanju nakon grijanja na temperature iznad A_1 ili A_3 te hlađenja u peći do sobne temperature,
- kombinacija navedenih postupaka (npr. poboljšavanje).

Toplinska obrada površine obratka dijeli se na postupke:

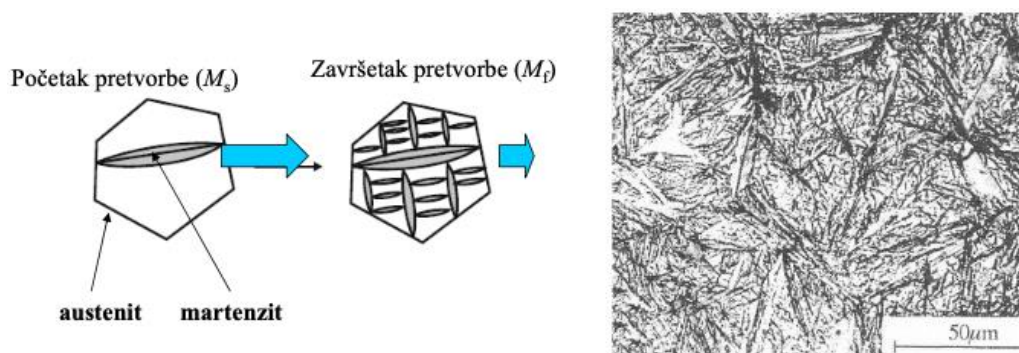
- pougljičavanja – povećanje površinske tvrdoće obratka povećanjem udjela ugljika u površinskom sloju obratka,
- nitiranja - povećanje površinske tvrdoće obratka povećanjem udjela dušika u površinskom sloju obratka,
- karbonitriranja– povećanje udjela ugljika i dušika u površinskom sloju obratka,
- boriranja – povećanje korozijske postojanosti i otpornosti na kiseline povećavanjem udjela bora u površinskom sloju obratka.

3. KALJENJE ČELIKA

U moderno doba kaljenje metala koristi se u proizvodnji različitih proizvoda izrađenih od različitih vrsta čelika za razne namjene, od konstrukcijskog čelika u građevinskoj industriji sve do kuhinjskih noževa od nehrđajućeg čelika.

Metali su jedinstveni po tome što se njihova struktura može promijeniti zagrijavanjem i naknadnim hlađenjem uzorka. Regulacijom brzine i intenziteta procesa zagrijavanja i hlađenja, molekule se mogu transformirati i oblikovati na načine koji direktno utječu na tvrdoću, čvrstoću, duktilnost te ostala svojstva metala [2].

Naizgled, proces kaljenja je relativno jednostavan. Metal se zagrijava na vrlo visoku temperaturu, a zatim brzo hladi kako bi postao tvrdi. Međutim, kemijski procesi koji se odvijaju u pozadini su složeni i često zahtijevaju kvalificirane osobe kako bi se ispravno odredilo koji će se medij za gašenje te pri kojim temperaturama zagrijavanja upotrijebiti kako bi se postigla željena mikrostruktura, a time i željena svojstva materijala. Na slici 2 prikazana je neophodna martenzitna pretvorba kako bi proces kaljenja bio uspješan.



Slika 2. Shematski prikaz stvaranja martenzitne mikrostrukture iz austenitnog zrna [1]

3.1 Postupak kaljenja čelika kroz povijest

Osnovni koncept toplinske obrade, a posebno kaljenja, isprepleten je s poviješću civilizacije. Napori ljudi u predindustrijalizmu postavili su temelje modernoj metalurgiji i našem razumijevanju ponašanja materijala. Veći dio povijesti kaljenja obavijen je misterijom – osobito od otprilike 400. godine prije Krista do približno 1500. godine poslije Krista. Smatra se kako je to rezultat općeg obrazovanja ljudi i želje brojnih kovača da zaštite intelektualno vlasništvo. Tek mnogo kasnije, na početku industrijskog doba (oko 1850. godine), čovječanstvo je krenulo u potragu za razumijevanjem i kvantificiranjem mehanizma kaljenja i općenito toplinske obrade. Većina razvijene tehnologije koristila se za povećanje učinkovitosti mačeva, noževa i oklopa. Danas postoje čvrsta saznanja o toplinskoj obradi i samom mehanizmu kaljenja upravo zahvaljujući filozofima, kemičarima i kovačima koji su ulagali napore kroz povijest te prenosili svoja znanja na novije naraštaje [3].

3.2 Priprema čelika namijenjenog za kaljenje

S obzirom na konstrukciju, cilj je postići idealnu formu (ili biti što bliže idealnoj formi) obratka. To se postiže pravilnom raspodjelom mase samog obratka kako bi svaki dio obratka postizao jednaku količinu topline. Neki od primarnih ciljeva konstruktora su [4]:

- oblici kugle umjesto kockastih,
- kockasti oblici umjesto oblika izduženog kvadra,
- valjkasti oblik ispred konusnog oblika,
- površinski presjek okrugle umjesto ovalne površine,
- kao kompromis za kružni i kvadratni presjek uzima se površina u obliku šesterokuta.

S obzirom na mikrostrukturno stanje, poželjno je [4]:

- postići mikrostrukturu bez mikropukotina i poroznosti nastalih prethodnim obradama,
- primijeniti žarenje kako bi reducirali zaostala naprezanja,
- za visokolegirane alatne čelike odabrati one proizvedene metalurgijom praha ispred proizvedenih konvencionalnom metalurgijom.

3.3 Utjecaj legirnih elemenata kod kaljenja

Temperatura austenitizacije znatno se razlikuje kod legiranih i nelegiranih čelika. Primarna namjena legirnih elemenata je usporiti feritnu i perlitnu pretvorbu te time povećati prokaljivost čelika. Isto tako znatno doprinose modifikaciji kristalne rešetke pri austenitizaciji, posebice za usporavanje otapanja legirnih elemenata u austenitu.

Prvenstveno se dijele u tri skupine: alifagene, gamagene i karbidotvorne legirne elemente.

Alifagene legirne elemente predstavljaju: Cr, Mo, Si, Nb, V, W. Alifageni legirni elementi zaduženi su za povećavanje temperature austenitizacije čelika. Gamagene legirne elemente predstavljaju: Ni, Mn, C, N, Cu, Co. Uloga gamagenih legirnih elemenata je sniziti temperaturu austenitizacije čelika. Karbidotvorne legirne elemente predstavljaju: Cr, Mo, W, V. Karbidotvorni legirni elementi služe za sprječavanje rasta austenitnog kristalnog zrna.

3.4 Predgrijavanje čelika

Da bi zagrijali čelik na temperaturu austenitizacije moramo upotrijebiti jedan od tri osnovna mehanizma; kondukciju (kroz krutine, kapljevine i plinove), konvekciju (komešanje kapljeviti i plinoviti čestica) ili zračenje.

Za konstrukcijske čelike potrebno je zadovoljiti dva propisana kriterija predgrijavanja [4]:

1. Kriterij C-ekvivalenta:

$$C_{\text{ekv}} = C + \frac{Mn}{5} + \frac{Cr}{4} + \frac{Mo}{3} + \frac{Ni}{10} + \frac{V}{5} + \frac{Si-0,5}{5} + \frac{Ti}{5} + \frac{W}{10} + \frac{Al}{10} \quad (1)$$

(2 % Al; 0,9 % C; 1,1 % Mn; 1,8 % Cr; 0,5 % Mo; 5 % Ni; 0,25 % V; 1,8 % Si; 2 % W; 0,5 % Ti)

2. Kriterij termodinamički tankostijenog predmeta:

$$B_i = \frac{\alpha \left(\frac{V}{A}\right)}{\lambda} \leq 0,25 \quad (2)$$

α ... koeficijent prijelaza topline, s peći ili kupke na obradak, W/m^2K

λ ... koeficijent toplinske vodljivosti obratka, W/mK

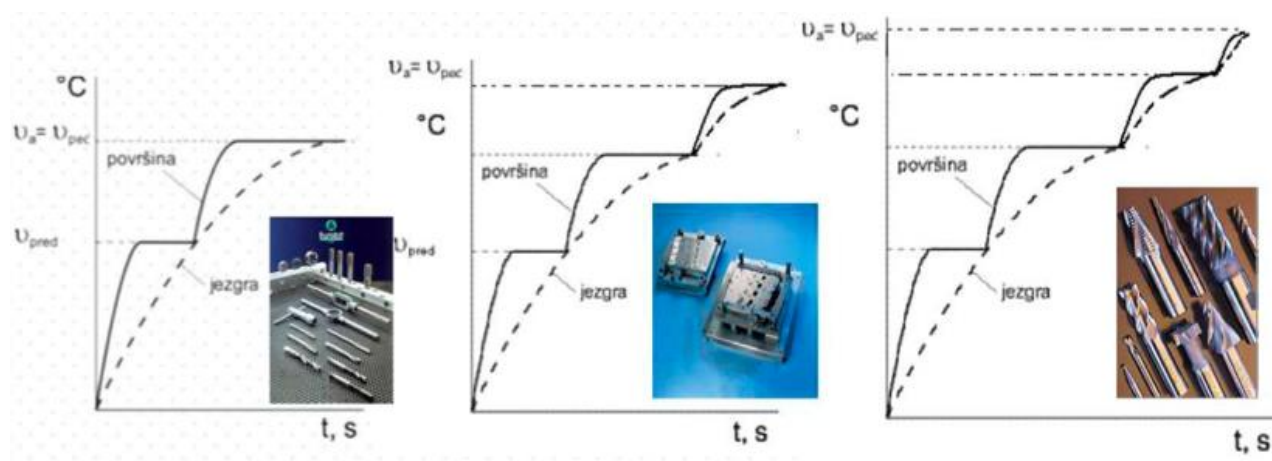
V ... volumen obratka, m^3

A ... površina oplošja obratka, m^2

Ukoliko je $C_{ekv} < 0,55$ i $B_i < 0,25$ predgrijavanje nije potrebno. Ukoliko je $C_{ekv} > 0,55$ i/ili $B_i \geq 0,25$ obavezno provesti predgrijavanje na $400\sim 500$ °C.

Za alatne čelike kriteriji za propisivanje režima predgrijavanja ovise o vrsti čelika. Dijele se u tri kategorije (dijagramski prikazane na slici 3) [4]:

1. Predgrijavanje na $400 \dots 500$ °C (za sve vrste alatnih čelika)
2. Predgrijavanje na $860 \dots 880$ °C (za visokolegirane alatne čelike sa $\vartheta_a = 960 \dots 1150$ °C imaju 1. + 2. predgrijavanje)
3. Predgrijavanje na 1050 °C (za brzorezne čelike imamo 1. + 2. + 3. predgrijavanje)



Slika 3. Dijagramski prikaz 3 različita režima za predgrijavanje alatnih čelika [4]

3.5 Ispitivanje tvrdoće čelika nakon kaljenja

Ispitivanje tvrdoće čelika općenito predstavlja jedno od složenijih ispitivanja mehaničkih svojstava materijala. Zbog velikog broja raznih postupaka i njihovih višestrukih mjernih skala, izuzetno je bitno da ispitivanja obavlja obučena i iskusna osoba kako ne bi došlo do pogreške

pri mjerenju. Opći razvoj elektronike omogućuje znatno olakšanje ispitivanja te manje mogućnosti za greškom načinjenom zbog ljudskog faktora. U strojarskoj djelatnosti najčešće se primjenjuju tri različite metode ispitivanja tvrdoće:

- Rockwell
- Vickers
- Brinell

3.5.1 Ispitivanje tvrdoće po Rockwell-u

Rockwell metoda u principu predstavlja „najuniverzalniju“ metodu od ranije navedenih, prvenstveno zato što dopušta korištenje i dijamantnog stošca i čelične kugle u svojstvu penetratora. Sama metoda patentirana je 1914. godine od strane Hugh M. Rockwell i Stanley P. Rockwell zbog potrebe za brzim mjerenjem utjecaja toplinske obrade na kuglične ležajeve. Metoda je definirana normom ISO 6508-1 [5]. Dalje metoda se dijeli na dvije vrste:

- Standardnu Rockwell metodu
- Površinsku Rockwell metodu

Kod standardne Rockwell metode za penetrator se koristi dijamantni stožac s vršnim kutem 120 °C te vrhom zaobljenim 0,2 mm u radijusu. Predopterećenje je konstantnog iznosa 98,07 N. Standardizirana mjerna jedinica kod ove metode je Rockwell, ona predstavlja penetraciju od 0,002 mm. Shodno tome veći iznos postignut na Rockwellovoj skali označava veću tvrdoću materijala [5].

Kod površinske Rockwell metode također se koriste isti penetratori kao i kod standardne metode, no u ovoj metodi izrada dijamantnog penetratora zahtjeva znatno veću preciznost. Pri ovoj metodi koristi se manja ukupna sila kako bi se pomoću manjih rezultata utiskivanja omogućilo mjerenje tvrdoće. U ovom slučaju iznos mjerne jedinice Rockwell predstavlja 0,001 mm indentacije (0,002 mm kod prethodne metode) [5].

Općenito prilikom korištenja Rockwell metode koristi se veći broj skala vrijednosti tvrdoće, odabir odgovarajuće vrši se s obzirom na tvrdoću materijala i debljinu samog uzorka. Isto tako tvrdoća materijala je odgovorna za odabir penetratora (dijamantni konus ili čelična kuglica).

Dijamantni konus isključivo se koristi za kaljenje čelike te ostale tvrde materijale, dok se čelična kuglica kao penetrator koristi za mekše materijale.



Slika 4. Uređaj (tvrdomjer) za ispitivanje tvrdoće po Rockwell-u. Model KB 150 R [5]

3.5.2 Ispitivanje tvrdoće po Vickers-u

Pri ovoj metodi koristi se dijamantni penetrator u obliku pravilne četverostrane piramide s vršnim kutem od 136° . Shodno tome indentacija je u obliku konkavne piramide s kvadratnom osnovicom. Za izračun tvrdoće prvo se mjeri duljina između dvije dijagonale indentacije, dok se za referentnu vrijednost uzima njihova aritmetička sredina. Potom se uzima razmjer između ispitne sile i indentacije nastale na površini. Najčešće korištene ispitne sile su: 9,81 N, 19,62 N, 49,05 N, 98,10 N i 204,30 N. Postoji mogućnost korištenja ispitnih sila manjih od 9,81 N, no time se ulazi u domenu mikro tvrdoće te su za ispitivanja potrebni metalografski laboratoriji [5].

Za izračun tvrdoće prema Vickers-u koristi se sljedeća formula [5]:

$$HV = \frac{0,102 * F}{A} = \frac{0,189 * F}{d^2} \quad (3)$$

(s točnošću $\pm 0,002 \text{ mm}$)

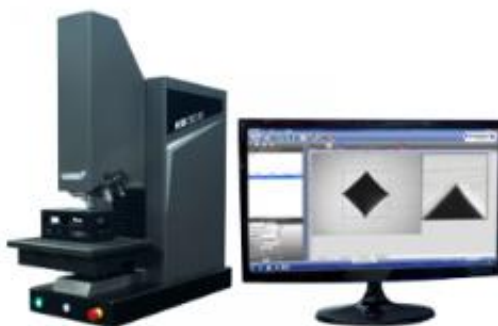
gdje je:

- HV – oznaka tvrdoće prema Vickersovoj skali, HV

- F – ispitna sila, N
- A – površina indentacije, mm²
- d – aritmetička sredina dijagonala indentacije, mm

Dobiveni rezultat zapisuje se kao HV (H -hardness-tvrdoća, V -Vickers), te potom ispitna sila i ispitno vrijeme. Mjerna jedinica za mjernu silu je kilopond, stoga silu u Newtonima treba podijeliti sa 9,81.

Glavna prednost navedene metode je sama širina mjerne skale tvrdoće te ista skala sadrži kako najmanje tako i najveće vrijednosti tvrdoće što je čini veoma pogodnom za očitavanje prilikom laboratorijskog ispitivanja. Glavni nedostatak je relativno velika sporost metode zbog mjerenja otiska mikroskopskim putem što također povećava mogućnost pogreške u mjerenju.



Slika 5. Uređaj (tvrdomjer) za ispitivanje tvrdoće po Vickers-u. Model KB 30 SR Video SA (poluautomatski) / FA (potpuno automatski) [5]

3.5.3 Ispitivanje tvrdoće po Brinell-u

Kao penetrator u Brinell metodi koristi se čelična kuglica, koji se točno određeno vrijeme utiskuju točno određenim opterećenjem u površinu uzorka. Obično to vrijeme iznosi od 10 do 15 sekundi. Oblik indentacije je u obliku polusfere. Promjer indentacije mjeri se s optičkim uređajem.

Formula za mjerenje tvrdoće po Brinellu govori o odnosu ispitnog opterećenja i površine indentacije [5]:

$$HBW = 0,102 \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (4)$$

Gdje je:

- F – ispitno opterećenje, N
- D – promjer penetratora, mm
- d – promjer indentacije, mm

Dobiveni rezultat zapisuje se kao kratica *HBW* ispred koje stoji vrijednost izmjerene tvrdoće, dok se iza kratice nalazi promjer penetratora (kuglice), potom opterećenje korišteno u ispitivanju te ispitno vrijeme u sekundama (navodi se jedino ukoliko se razlikuje od standardnog vremena ispitivanja).

Glavna prednost navedene metode je ispitivanje pod velikim opterećenjima, odnosno mogućnost korištenja jednostavnih i robusnih uređaja. Isto tako odstupanje je moguće izmjeriti uz pomoć povećala (ili jednostavnog mikroskopa) što ujedno predstavlja i nedostatak jer postoji mogućnost krivog očitavanja mjernog rezultata. Glavni nedostatak navedene metode je sama sporost metode, te nemogućnost ispitivanja cilindričnih površina (potrebna obrada površine kako bi penetrator mogao jednoliko prijanjati) [5].



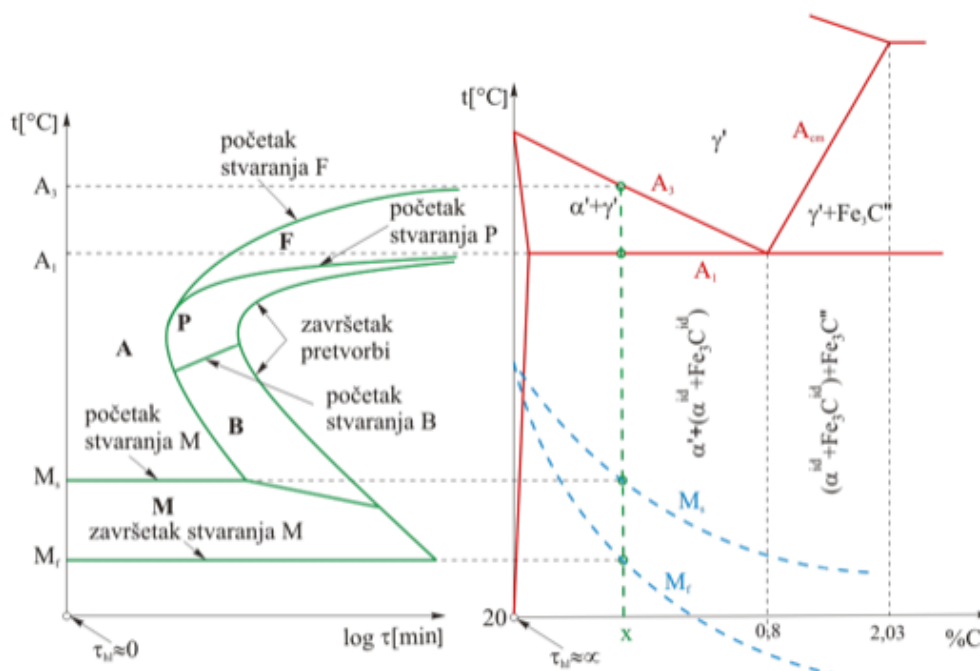
Slika 6. Uređaj (tvrdomjer) za ispitivanje tvrdoće po Brinell-u. Model KB 250 - 3000 [5]

4. GAŠENJE ČELIKA

Gašenje je proces brzog ohlađivanja čeličnih dijelova u rashladnom sredstvu. Brzina gašenja predmeta ovisi o mnogo faktora. Veličina, sastav, početna temperatura te željena konačna svojstva gašenog predmeta odlučujući su čimbenici pri odabiru samog medija za gašenje. Masa kaljenog dijela utječe na kaljenje jer se s povećanjem mase povećava i potrebno vrijeme za potpuno hlađenje. Treba obratiti pozornost da ukoliko dijelovi namijenjeni kaljenju imaju poroznosti ili udubljenja hladit će se znatno brže od predmeta iste mase i veličine u kompaktnom obliku. Kemijski sastav metala definira najveću moguću brzinu gašenja bez opasnosti od nastajanja zaostalih naprezanja ili čak samog pucanja dijela. Ta kritična brzina gašenja izravno utječe na izbor medija za gašenje. Brzina ohlađivanja bilo kojeg medija za gašenje varira ovisno o njegovoj temperaturi; stoga, da bi se dobila ujednačena struktura potrebno je držati temperaturu medija unutar propisanih granica. Apsorpcija topline od strane medija za gašenje također u velikoj mjeri ovisi o cirkulaciji medija za gašenje ili gibanju dijela koji se kali.

4.1 TTT dijagrami

Metastabilni Fe-C dijagrami pogodni su za uvid u faze nastale isključivo za ekstremno sporo hlađenje ($\tau_{hl} \rightarrow \infty$ tj. $v_{hl} \rightarrow 0$). U stvarnosti je gotovo uvijek brzina hlađenja veća od metastabilne, što dovodi do činjenice da se nastale faze bitno razlikuju od faza naznačenih u metastabilnom Fe-C dijagramu. Samo pri veliki brzinama hlađenja dolazimo do faze zvane martenzit, koja je ključna za sam postupak kaljenja. Kako bi postojala mogućnost definiranja faznog sastava i količinskih udjela nastalih gašenjem nužno je definirati promjene faza i temperatura kao vremenske funkcije u dijagramu. Tako nastaju TTT-dijagrami (*Temperature-Time-Transformation*) prikazani na slici 7. Izrazito je bitno naglasiti kako se TTT-dijagrami razlikuju za svaki čelik s obzirom na kemijski sastav čelika. Glavna namjena TTT-dijagrama predstavlja mogućnost definiranja količine pretvorenog austenita i količine faza nastalih hlađenjem te određivanje samog načina hlađenja potrebitog za postizanje odgovarajuće strukture i svojstava čelika.



Slika 7. Konstrukcija TTT-dijagrama [6]

U TTT-dijagramu definirana su sljedeća obilježena područja:

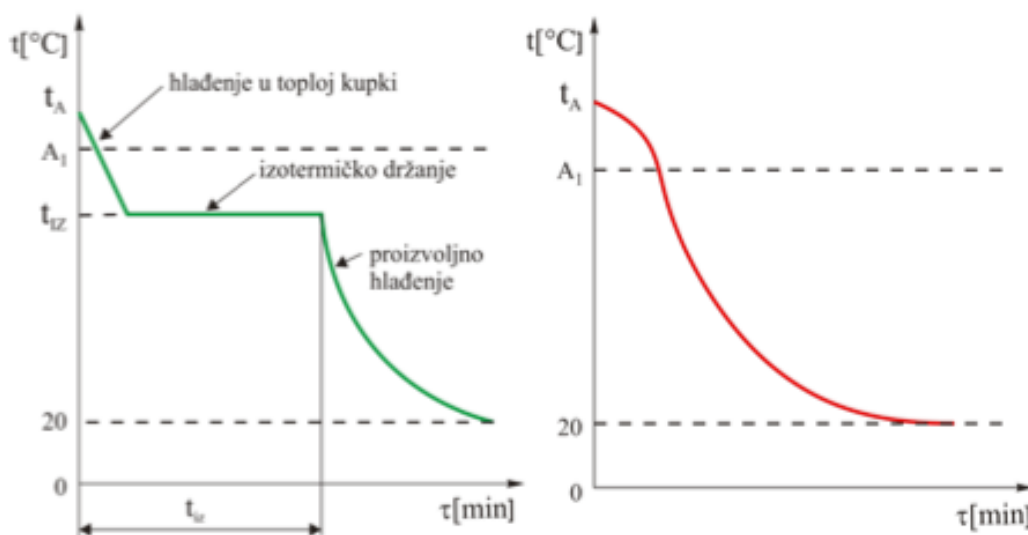
- A – područje stopostotnog austenita
- F – područje austenitne pretvorbe u primarni ferit
- P – područje austenitne pretvorbe u perlit
- B – područje austenitne pretvorbe u bainit
- M – područje austenitne pretvorbe u martenzit

TTT-dijagram (*Time Temperature Transformation* = vrijeme, temperatura, pretvorba) namijenjen točno određenoj koncentraciji $X [\%C]$ prikazan je na slici 7 lijevo. Navedeni dijagram predstavlja mogućnost praćenja transformacijskih zbivanja u zadanom čeliku za točno definirani režim hlađenja. Sami TTT-dijagrami ne definiraju precizno promjenu toplinskog stanja kod realnog obratka, zato što se njihovo snimanje vrši u propisanim laboratorijskim uvjetima koji ne odgovaraju nužno uvjetima postignutima u praksi. Zato se u cilju finog podešavanja parametara toplinske obrade, sa svrhom postizanja optimalnih svojstava hlađenja, u praksi vrlo često vrše eksperimenti [6].

4.1.1 Prikaz hlađenja austenita u TTT-dijagramu

Hlađenje austenita (koje se prati TTT-dijagramima) moguće je odviti na dva načina:

1. Izotermički – obradak se hladi do unaprijed definirane temperature (iznad sobne) i drži na toj temperaturi dok ne završi austenitna pretvorba te potom hladi do sobne temperature. Austenitna pretvorba postiže se pri jednoj konstantnoj temperaturi (slika 8 lijevo).
2. Kontinuirano – obradak se hladi kontinuirano od temperature austenitizacije sve do sobne temperature. Austenitna pretvorba se odvija u temperaturnom intervalu (slika 8 desno).



Slika 8. Krivulja izotermičkog hlađenja (lijevo) i kontinuiranog hlađenja (desno) [6]

4.2 Mediji za gašenje čelika

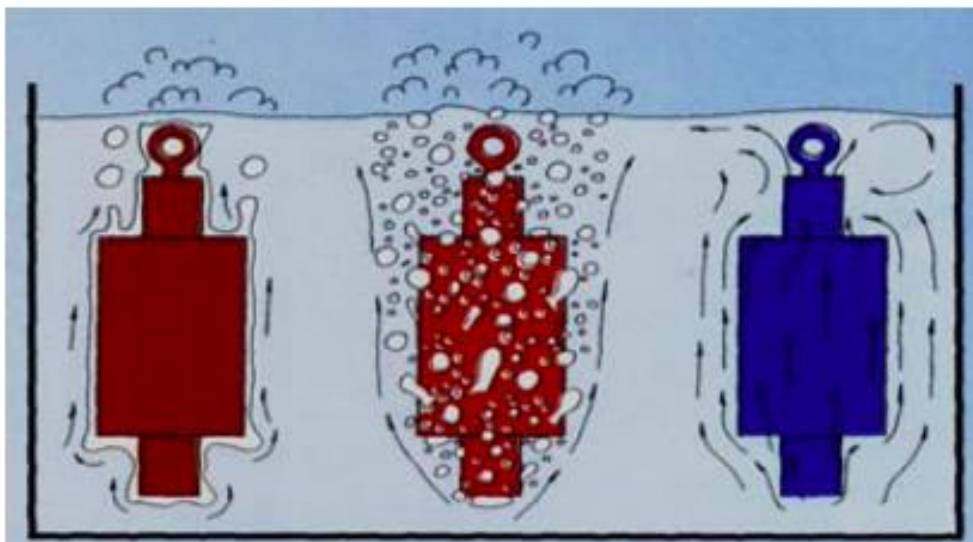
Veličina, sastav, početna temperatura te željena konačna svojstva kaljenog dijela odlučujući su čimbenici pri odabiru samog medija za gašenje. Medij za gašenje mora hladiti metal točno određenom brzinom koja je odgovarajuća za postizanje željenih rezultata. Sastav metala obično je glavni faktor u odabiru medija za gašenje. Niskolegirani i ugljični čelici koji sadrže velike količine nikla ili mangana zahtijevaju medije poput vode ili solne kupke u kojima se može odviti znatno brže odvođenje topline (gašenje), dok se većina ostalih čelika gasi prvenstveno u ulju. Ponekad je potrebno koristiti kombinirano gašenje, počevši od vode (ili

slane kupke) pa do ulja. Osim što postizemo željenu tvrdoću, kaljenje mora svesti pucanje i deformacije na minimum. Volumen tekućine za kaljenje trebao bi biti dovoljno velik da apsorbira svu toplinu tijekom postupka gašenja bez dodatnog hlađenja. Bitno je napomenuti kako gašenje više kaljenih dijelova za redom u istom sredstvu uzrokuje apsorpciju temperature od strane tekućine što dovodi do porasta temperature medija te smanjenja brzine hlađenja. Taj problem se rješava na način da se kontrolira temperatura medija za gašenje te da se ista održava u određenom rasponu uz pomoć mehaničkih sredstava za održavanje temperature na propisanim razinama tijekom kontinuiranog rada.

Neki od najzastupljenijih medija za gašenje (hlađenje) su:

- voda,
- solna kupka,
- sintetska ulja,
- biljna ulja,
- natrijev hidroksid,
- zrak,
- otopine polimera.

Navedena sredstava dijele se s obzirom na stvaranje parnog omotača poznatog kao Leidenfrostov efekt oko površine obratka uronjenog u rashladni medij. Taj efekt se ne javlja kod svih rashladnih sredstava, nego kod onih kojima je vrelište ispod temperature ϑ_a . To su voda, vodene otopine i ulja za kaljenje. Leidenfrostov fenomen prikazan je na slici 9.

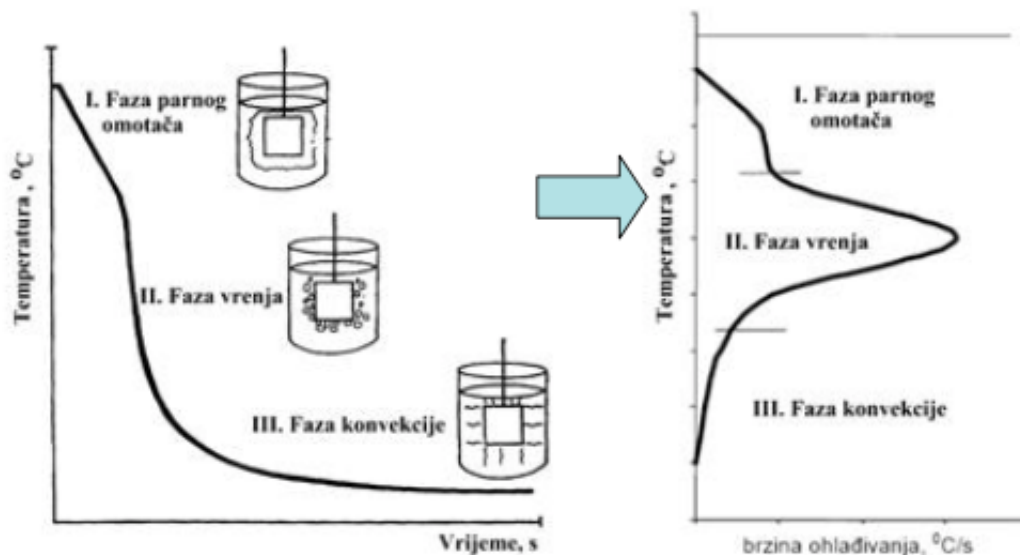


Faze: I. parni omotač II. vrenje III. konvekcije

Slika 9. Nastajanje Leidenfrostovog fenomena kod gašenja obratka [7]

Kod Leidenfrostovog fenomena prilikom gašenja obratka nastaju tri faze (prikazane na slici 9): faza parnog omotača, faza vrenja i faza konvekcije

Kod faze parnog omotača dolazi do stvaranja parnog omotača oko površine obratka koji znatno otežava odvođenje topline. Parni omotač nastaje zbog temperaturne razlike između obratka i sredstva za gašenje. Parni omotač ima ulogu izolatora te time znatno smanjuje brzinu odvođenja topline u ovoj fazi. Kod faze vrenja dolazi do „pucanja“ parnog omotača te se postiže najbrže hlađenje obratka. Faza vrenja nastaje zbog kontakta površine obratka sa sredstvom za gašenje te sredstvo isparava u obliku mjehurića. U fazi konvekcije temperatura obratka pada do temperature vrelišta sredstva za gašenje te je samo odvođenje topline najsporije. Cijeli postupak je prikazan na slici 10.



Slika 10. Dijagramski prikaz faza gašenja [7]

4.2.1 Gašenje u vodi

Voda se može koristiti za gašenje nekih vrsta čelika, no s alatnim i drugim legiranim čelicima ne daje najbolje rezultate. Apsorbira velike količine atmosferskih plinova, a kada se gasi vrući dio metala, ti plinovi imaju tendenciju stvaranja mjehurića na površini metala. Ti se mjehurići skupljaju u rupama ili udubljenjima te mogu uzrokovati mekana mjesta na kojima kasnije dolazi do loma. Isto tako kod gašenja u vodi potrebno je često vršiti mijenjanje vode u bazenu za gašenje. Temperatura vode ne smije prelaziti 20 °C.

4.2.2 Gašenje u solnoj kupci

Solna kupka predstavlja otapanje obične kamene soli u vodi. Ova smjesa smanjuje apsorpciju atmosferskih plinova što zauzvrat smanjuje količinu mjehurića. Isto tako solna kupka brzog i ujednačenog hlađenja, uklanja veliki postotak eventualno prisutnog kamenca. Otopina slane vode treba sadržavati od 7 do 10 % mase soli. Nedostatak gašenja u solnoj kupci predstavlja i korozivno djelovanje soli na neke metale, te se kod istih izbjegava ova vrsta medija za gašenje.

4.2.3 Gašenje u ulju

Ulja se koriste prvenstveno za kaljenje brzoreznih čelika, no i svih ostalih pod uvjetom da se može postići potrebna tvrdoća. Glavna podjela ulja za gašenje je na biljna i sintetska ulja, iako se praktično može nabaviti gotovo svaka vrsta ulja za gašenje; uključujući životinjska ulja, riblja ulja, biljna ulja... Ulja se klasificiraju kao mediji za srednju brzinu gašenja. Imaju znatno

sporiju brzinu hlađenja od solne kupke ili vode, ali znatno bržu od hlađenja na zraku. Temperaturu ulja za gašenje treba držati u rasponu od 25 °C do 65 °C. U bazenima za gašenje treba obratiti pažnju na neželjeno prisustvo vode. U malim količinama voda ne stvara znatan problem jer se skuplja na dnu spremnika. No u velikim količinama voda može imati veoma štetan utjecaj na cijeli proces kaljenja; npr. kraj dugog komada može doći u kontakt s vodom na dnu spremnika i puknuti pod utjecajem bržeg hlađenja.

4.2.4 Gašenje u otopini natrijevog hidroksida

Otopina vode i natrijevog hidroksida (NaOH), koja sadrži 10 % natrijevog hidroksida, ima veću brzinu hlađenja čak i od vode. Natrijev hidroksid se koristi samo za one vrste čelika koje zahtijevaju izuzetno brzo hlađenje. Natrijev hidroksid u kombinaciji s kalijevim hidroksidom (KOH) koristi se za ranije navedene solne kupke [8]. Treba naglasiti kako gašenje u natrijevom hidroksidu zahtjeva posebnu pažnju i rukovanje zbog iznimno štetnih učinaka za kožu.

4.2.5 Hlađenje na zraku

Hlađenje na zraku većinom se koristi za hlađenje visokolegiranih čelika. Kada se koristi „mirni“ ili cirkulirani zrak, svaki dio treba staviti na odgovarajući stalak kako bi zrak mogao jednoliko doprijeti do svih dijelova. Komprimirani zrak koristi se za koncentriranje hlađenja na određena područja obratka. Zračne komore gdje se odvija hlađenje moraju biti osigurane protiv prisustva vlage kako ne bi došlo do pucanja na mjestima gdje je dio pod utjecajem vlage [7].

4.3 Duboko hlađenje

U slučajevima kada je količina zaostalog austenita (koji je svakako nepoželjan) iznad dozvoljene razine, poseže se za postupkom dubokog hlađenja (prikazanog na slici 11) kako bi se količina zaostalog austenita svela na minimum. Ova metoda je široko primjenjiva u gotovo svim tehnološkim granama industrije kao što su avioindustrija, vojna industrija, autoindustrija, industrija medicinske opreme. Sredstva u kojima se postiže željeni efekt su:

- smjesa alkohola i suhog leda (do -60 °C),
- ukapljeni dušik (do -196 °C).



Slika 11. Duboko hlađenje u ukapljenom dušiku (do $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) [9]

Razlozi toliko obuhvatne primjene prvenstveno su [10]:

- povećanje trajnosti radnih predmeta (uglavnom od 300 % do 400 %),
- smanjenje troškova održavanja,
- povećanje produktivnosti,
- poboljšanje funkcionalnosti.

Po pitanju svojstava primjenom dubokog hlađenja postiže se:

- povećanje otpornosti na koroziju,
- povišenje čvrstoće materijala,
- postizanje dimenzijske stabilnosti,
- postizanje sitnozrnate strukture,
- povećanje tvrdoće,
- lakša naknadna obrada (brušenjem ili poliranjem).

4.4 Metode za gašenje čelika

Dvije metode koje se koriste za gašenje čelika su:

- metoda prskanja,
- metoda gašenja uranjanjem.

Gašenje metodom prskanja koristi se za dijelove koji imaju udubljenja ili šupljine koje se ne bi pravilno ohladile uobičajenim metodama. To osigurava temeljito i jednolično gašenje te smanjuje mogućnost izobličenja.

Kod metode gašenje uranjanjem kaljeni dio nalazi se u spremniku (bazenu) točno definiranog volumena. Glavna značajka ove metode je da se medij istodobno raspršuje po cijeloj površini dijela, ali i u svakoj šupljini. Bazeni mogu imati jedan ili više odjeljaka. Ukoliko odjeljci sadrže različite medije za gašenje (npr. jedan ulje drugi vodu), pregrada mora biti nepropusna kako bi se spriječilo neželjeno miješanje. Svaki odjeljak mora imati odvodni čep, podni dio mora imati mogućnost zadržavanja kamena i ostalih neželjenih čestica te mrežastu košaru u kojoj se nalazi predmet koji se kali. Obično se prijenosna električna pumpa pričvršćuje na rub spremnika kako bi se postigla cirkulacija tekućine, što značajno pomaže u jednolikom hlađenju.

Mediji za gašenje moraju se održavati na ujednačenim temperaturama kako bi se postigli zadovoljavajući rezultati kaljenja. Kako bi mediji zadržali odgovarajuću temperaturu, obično kroz medij cirkuliraju cijevi pomoću kojih se vrši vodeno hlađenje.

5. BILJNA ULJA ZA GAŠENJE

Kroz povijest je bilo mnogo istraživanja o upotrebi biljnih i životinjskih ulja za gašenje. Jedno od najranijih istraživanja proveli su znanstvenici Tagaya i Tamura 1954. godine. Do danas, najčešće korištena biljna ulja za ispitivanja u znanstvenim radovima su ulja uljane repice te derivati sojinog ulja. Općenita upotreba biljnih (i životinjskih) ulja u industriji prestala je nakon drugog svjetskog rata. Međutim, došlo je do ponovnog oživljavanja interesa za ova ulja većinom iz ekoloških razloga. Većina isparljivih, tekućih sredstava za gašenje koja se koriste u industriji toplinske obrade temelji se na bazi naftnih ulja, za koje se ustanovilo da su toksična za okoliš te ih je često teško (i skupo) zbrinuti nakon upotrebe. Navedene spoznaje daju veliku prednost sredstvima na bazi biljnih ulja jer ona posjeduju znatno bolju biorazgradivost te ukoliko se ispuste u tlo i podzemne vode znatno su manje štetna. Isto tako svjedoci smo mnogih nesreća u kojima je došlo do velikih ekoloških zagađenja uzrokovanih naftom i naftnim derivatima, što je dovelo do znatnog postroženja i raznih regulativa koje sve više otežavaju i djelomično sprječavaju primjenu naftnih ulja za gašenje. Također, mnoga istraživanja provedena s naftnim uljima izvještavaju kako su naftna ulja kancerogena, što potvrđuju medicinskom dokumentacijom koja pokazuje kako uzrokuju ekceme i akne te kako dugotrajno izlaganje parama iz naftnog ulja uzrokuje iritaciju dišnih puteva. S druge strane, biljna ulja su proizvedena na biološkoj bazi, ekološki su prihvatljiva, obnovljiva i stoga pružaju mogućnost doprinosu energetske neovisnosti i sigurnosti [11].

Međutim, veliki nedostaci biljnih ulja usporedno s naftnim uljima su oksidacijska nestabilnost i nezadovoljavajuća viskoznost, što se može vidjeti u tablici 1 koja prikazuje standardna svojstva nekih biljnih ulja.

Tablica 1. Standardna svojstva biljnih ulja [12]

Ulje	Talište, °C	Vrelište, °C	Plamište, °C	Temperatura (vezana uz viskoznost), °C	Kinematička viskoznost, 10 ⁻⁶ m ² /s
Repičino	24	238	335-338	50	77
Kokosovo ulje	25	175	288	37,8 54,4	29,8-39,6 14,7-15,7
Kukuruzno ulje	-5	230	340-343	54,4	28,7
Pamučno ulje	0	215	234	37,8 54,4	37,9 20,6
Maslinovo ulje	-6	190	225	37,8 54,4	43,2 24,1
Palmino ulje	35	220	320	37,8 54,4	47,8 26,4
Ulje od kikirikija	3	225	340-343	37,8 54,4	42 23,4
Sojino ulje	-16	225	343-346	37,8	35,4

Iako se pokazalo kako biljna ulja pokazuju lošiju oksidacijsku stabilnost naspram naftnih ulja, isto tako se pokazalo da osiguravaju ujednačeniji prijenos topline zbog svog minimalnog vrenja, što je jako važno ako se želi minimizirati pojava deformacija.

Veoma bitan utjecaj koji doprinosi prijenosu topline između vruće površine i hladnijeg tijela, odnosno direktno utječe na brzinu gašenja je viskoznost ulja. Obično, ako su svi ostali čimbenici gašenja jednaki, kao što su protok i turbulencija sredstava za gašenje, vrsta sredstva, itd., brzine prijenosa topline rastu kako raste i viskoznost tekućine. Stoga je izrazito važno procijeniti viskoznost tekućine kada se razmatra relativni utjecaj različitih biljnih ulja na učinak gašenja. Budući da viskoznost varira s temperaturom, u ispitivanjima je važno postići mjerenje osjetljivosti tekućine na temperaturne varijacije. Za industrijske tekućine uobičajena mjera procjene temperaturne osjetljivosti viskoziteta je određivanje VI prema normi ASTM D2270.

VI metoda koristi se za kvantificiranje relativne promjene viskoznosti s temperaturom. Što je VI niži, to je veća promjena viskoznosti s obzirom na temperaturu. Prema istraživanju provedenom u Sao Carlosu u Brazilu 2018. god. zaključene su sljedeće činjenice: kokosovo ulje pokazuje najnižu viskoznost, dok kikirikijevo ulje pokazuje najveću viskoznost. U usporedbi s naftnim uljem, naftno ulje je pokazalo nižu viskoznost od biljnog ulja. Uz niže viskoznosti, očekivalo bi se da naftna ulja za gašenje pokazuju brže stope hlađenja od bilo kojeg biljnog ulja. Međutim, moraju se uzeti u obzir i drugi odlučujući čimbenici, kao što su toplinska vodljivost ovisna o temperaturi i specifični toplinski kapacitet. Isto tako zaključeno je da su vrijednosti VI za sva biljna ulja koja posjeduju strukturu triglicerida otprilike dva puta veća od vrijednosti VI za naftna ulja, što ukazuje da su viskoznosti biljnih ulja, kao klase, manje promjenjive s obzirom na povećanje temperatura naspram naftnih ulja [11]. Ulja korištena u ispitivanju i dobiveni rezultati iskazani su brojčano u tablici 2.

Tablica 2. Svojstva viskoznosti za različita biljna i naftna ulja [13]

Biljna ulja	Viskoznost pri 40 °C, cSt	Viskoznost pri 100 °C, cSt	VI	Literaturne vrijednosti viskoznosti pri 40 °C, cSt
Repičino	35,33	8,30	223	36,92
Kokosovo	27,94	6,42	194	27,40
Kukuruzno	31,49	7,80	234	33,03
Pamučno	34,58	8,09	219	34,17
Palmino	35,06	7,89	207	36,00
Kikirikijevo	38,63	8,60	210	39,58
Sojino	32,84	7,79	221	33,61
Suncokretovo	34,41	8,04	219	36,04
Naftna ulja				
HKM (Brzo)	13,72	3,27	106	10,00-14,00
H100 (Sporo)	19,52	4,23	123	20,50

Napomena: literaturne vrijednosti za naftna ulja propisane su od strane proizvođača

Maksimalna brzina hlađenja (CR_{\max}) brzog naftnog ulja znatno je brža od bilo kojeg biljnog ulja, a maksimalna brzina hlađenja (CR_{\max}) sporog naftnog ulja bila je mnogo sporija od bilo kojeg biljnog ulja. Prijelazne temperature pri kojima se javlja maksimalna brzina hlađenja bile su niže za oba sredstva za gašenje od naftnih ulja u odnosu na biljna ulja. Uzimajući sve podatke u obzir, provedena mjerenja upućuju kako su svojstva gašenja biljnih ulja, temeljena na vremenu gašenja i brzinama gašenja, između brzih i sporih (konvencionalnih) sredstava za gašenje od naftnih ulja. Između biljnih ulja, kokosovo ulje pokazalo je najnižu maksimalnu brzinu hlađenja, a najveće maksimalne brzine hlađenja uočene su za ulja uljane repice, soje i suncokreta[11].

Za kokosovo i palmino ulje dobivene su najniže vrijednosti temperatura pri kojima dolazi do najveće brzine ohlađivanja ($T(CR_{\max})$), dok je ulje kikirikija imalo najvišu vrijednost $T(CR_{\max})$ temperature. [11].

S obzirom na ranije spomenutu sposobnost sredstava za gašenje od biljnih ulja da osiguraju potencijalnu kontrolu deformacija i minimiziraju pucanja, dobiveni rezultati sugeriraju da kokosovo, pamukovo i kikirikijevo ulje pružaju najbolje rezultate, iako sva biljna ulja daju superiorne rezultate naspram brzog naftnog ulja [11].

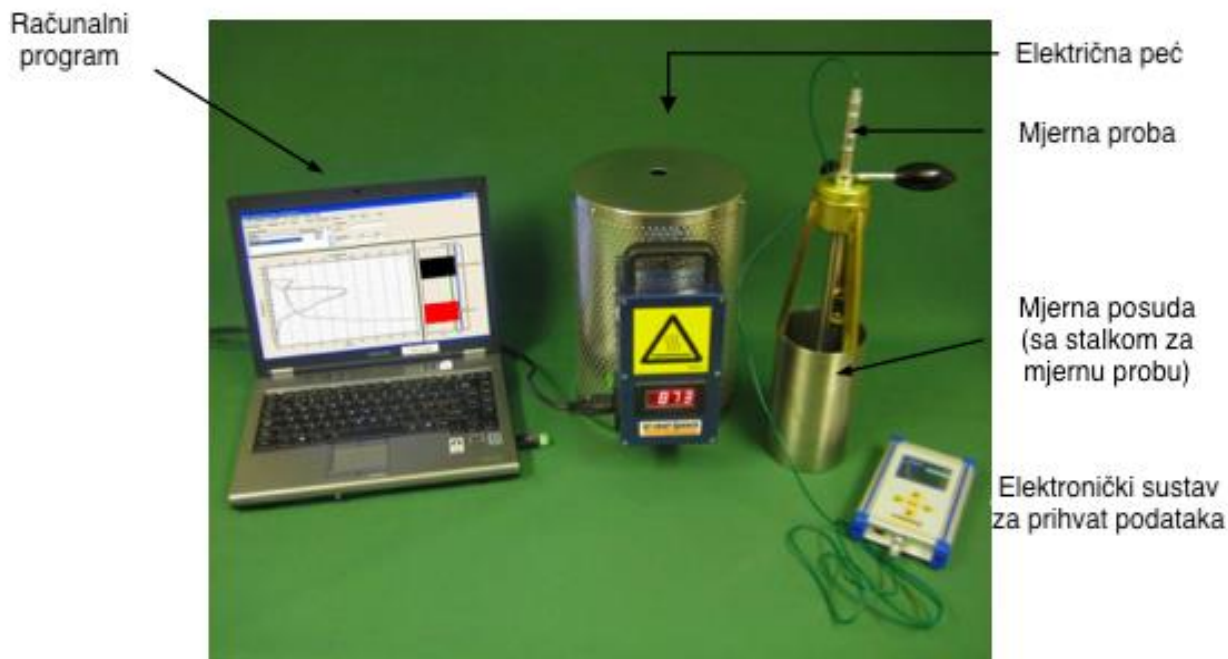
6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1 Opis opreme i metode ispitivanja

U procesu ohlađivanja s namjenom praćenja svojstava, odnosno određivanje karakteristika ohlađivanja medija za gašenje, korišten je mjerno-analitički sustav IVF Smart Quench (prikazan na slici 10). Princip rada navedenog sustava uključuje uranjanje ispitne sonde standardiziranih dimenzija koja je izrađena od legure Inconel 600, a koja je prethodno zagrijana u peći na standardiziranu početnu temperaturu za ispitivanje, u sredstvo za gašenje koje se ispituje. Sonda sadrži ugrađeni termoelement, spojen na uređaj za snimanje, koji bilježi temperaturno-vremenski proces. Podaci se pohranjuju digitalno i mogu se grafički iscrtati ili ispisati u obliku tablice spremne za daljnju prezentaciju rezultata.

Sustav IVF Smart Quench sadrži sljedeću opremu (prikazanu na slici 12):

- mjernu probu dimenzija $\varnothing 12,5 \times 60$ mm izrađenu od legure Inconel 600 s izoliranim termoelementom K tipa $\varnothing 1,5$ mm ugrađenim u središte probe s poliranom površinom,
- električnu peć IVF s automatskom regulacijom temperature na 850 ± 5 °C,
- mjernu posudu volumena 1 litre,
- elektronički sustav za prihvatanje podataka,
- računalni program IVF SQ Integra ver. 4.1.TM



Slika 12. IVF Smart Quench mjerni sustav [14]

U prvoj fazi ispitivanja ugrijava se mjerna proba u elektroničkoj peći IVF na temperaturu od 855 °C u trajanju od 5 minuta. Potom u drugoj fazi ugrijava se mjerna proba u medij za gašenje. Temperature medija propisane su na tri razine: 21 °C (sobna temperatura) za prvo ispitivanje, 50 °C za drugo ispitivanje te 80 °C za treće ispitivanje. Elektroničkim sustavom za prihvatanje podataka bilježi se i pohranjuje promjena temperature u središtu mjerne probe frekvencijom uzorkovanja od 100 Hz (100 zapisa u sekundi) u trajanju od 60 sekundi. Pomoću računalnog programa „IVF SQ Integra“ određuje se vrijeme ohlađivanja od 855 °C do 600 °C, 400 °C i 200 °C iz snimljene krivulje ohlađivanja. Isto tako promatra se oblik i bilježe karakteristične vrijednosti krivulje brzine ohlađivanja koje su navedene u tablici 3.

Tablica 3. Karakteristične veličine ohlađivanja

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis
CR_{300}	°C/s	Brzina ohlađivanja pri 300 °C
CR_{550}	°C/s	Brzina ohlađivanja pri 550 °C
CR_{Max}	°C/s	Maksimalna brzina ohlađivanja
$T(CR_{Max})$	°C	Temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja
$t(CR_{Max})$	s	Vrijeme nakon kojeg se postiže maksimalna brzina ohlađivanja
<i>Time to 200</i>	s	Vrijeme ohlađivanja do 200 °C
<i>Time to 400</i>	s	Vrijeme ohlađivanja do 400 °C
<i>Time to 600</i>	s	Vrijeme ohlađivanja do 600 °C
T_{cp}	°C	Temperatura prijelaza iz faze mjehuričastog vrenja u konvekcijski prijelaz topline
T_{vp}	°C	Temperatura prijelaza iz faze parnog omotača u fazu mjehuričastog vrenja

6.2 Ispitivana biljna ulja

Cilj ispitivanja bio je usporediti svojstva ohlađivanja različitih vrsta biljnih ulja. Ispitivanje je provedeno na sljedećim biljnim uljima:

- kokosovo ulje,
- maslinovo ulje,
- palmino ulje,
- repičino ulje,
- ulje od šafranike,
- suncokretovo ulje.



Slika 13. Dio biljnih ulja korištenih u ispitivanju

Ulja korištena u radu prikazana na slici 13. Iako su dostupna te su kupljena u supermarketu u Zagrebu. Svako od navedenih ulja ispitano je kako je ranije navedeno na tri temperature. Prvo je ispitivanje kod svakog ulja izvršeno na sobnoj temperaturi od 21 °C, potom su ulja ugrijavana na 50 °C te 80 °C za preostala dva ispitivanja. Svih 6 ispitivanih ulja od različitog su proizvođača te posjeduju potpuno različit kemijski sastav. Sva ulja bila su u stopostotnom sadržaju jednog bilja, odnosno u ispitivanjima nisu korištene mješavine različitih biljnih ulja. U tablici 4 navedene su oznake ispitivanih ulja te njihove količine.

Tablica 4. Količine i oznake ispitivanih biljnih ulja

Oznaka ispitnog uzorka	Količina
KOKOS-21 °C	1 l
KOKOS-50 °C	1 l
KOKOS-80 °C	1 l
MASLINOVO-21 °C	1 l
MASLINOVO-50 °C	1 l
MASLINOVO-80 °C	1 l
PALMINO-21 °C	1 l
PALMINO-50 °C	1 l
PALMINO-80 °C	1 l
REPICINO-21 °C	1 l
REPICINO-50 °C	1 l
REPICINO-80 °C	1 l
SAFRANIKA-21 °C	1 l
SAFRANIKA-50 °C	1 l
SAFRANIKA-80 °C	1 l
SUNCOKRET-21 °C	1 l
SUNCOKRET-50 °C	1 l
SUNCOKRET-80 °C	1 l

6.3 Rezultati provedenih ispitivanja

Nakon provedenog ispitivanja i podataka obrađenih u računalnom programu IVF SQ Integra ver. 4.1.TM dobivene su krivulje prikazane na slikama 14-19. Za svako od ispitivanih biljnih ulja prikazane su na istom grafu sve tri krivulje ohlađivanja za svaku od početnih temperatura ulja (21 °C, 50 °C, 80 °C) u cilju bolje preglednosti i lakše usporedbe rezultata. Ulja su ispitivana redosljedom kako su i navedena u tablici 4. Ispitivanje je provedeno na način opisan u poglavlju 6.1. U tablicama 5-10 navedene su izmjerene karakteristične veličine ohlađivanja za ispitna ulja. Prije svakog sljedećeg ispitivanja mjerna sonda je detaljno čišćena te brušena brusnim papirom granulacije 1000 kako bi se uklonile nečistoće i oksidi nastali na površini sonde prilikom prethodnih ispitivanja. Tim činom svedeno je na minimum potencijalno odstupanje rezultata od točne vrijednosti.

Iz provedenih ispitivanja jasno je vidljivo kako najveću maksimalnu brzinu ohlađivanja (CR_{Max}) na svim temperaturnim ispitivanjima postiže repičino ulje sa: $CR_{Max21^{\circ}C} = 104,41$ °C/s, $CR_{Max50^{\circ}C} = 113,20$ °C/s, $CR_{Max80^{\circ}C} = 109,49$ °C/s. Dok najmanju maksimalnu brzinu ohlađivanja na svim temperaturnim ispitivanjima postiže ulje od šafranike sa: $CR_{Max21^{\circ}C} = 75,82$ °C/s, $CR_{Max50^{\circ}C} = 78,29$ °C/s, $CR_{Max80^{\circ}C} = 82,12$ °C/s.

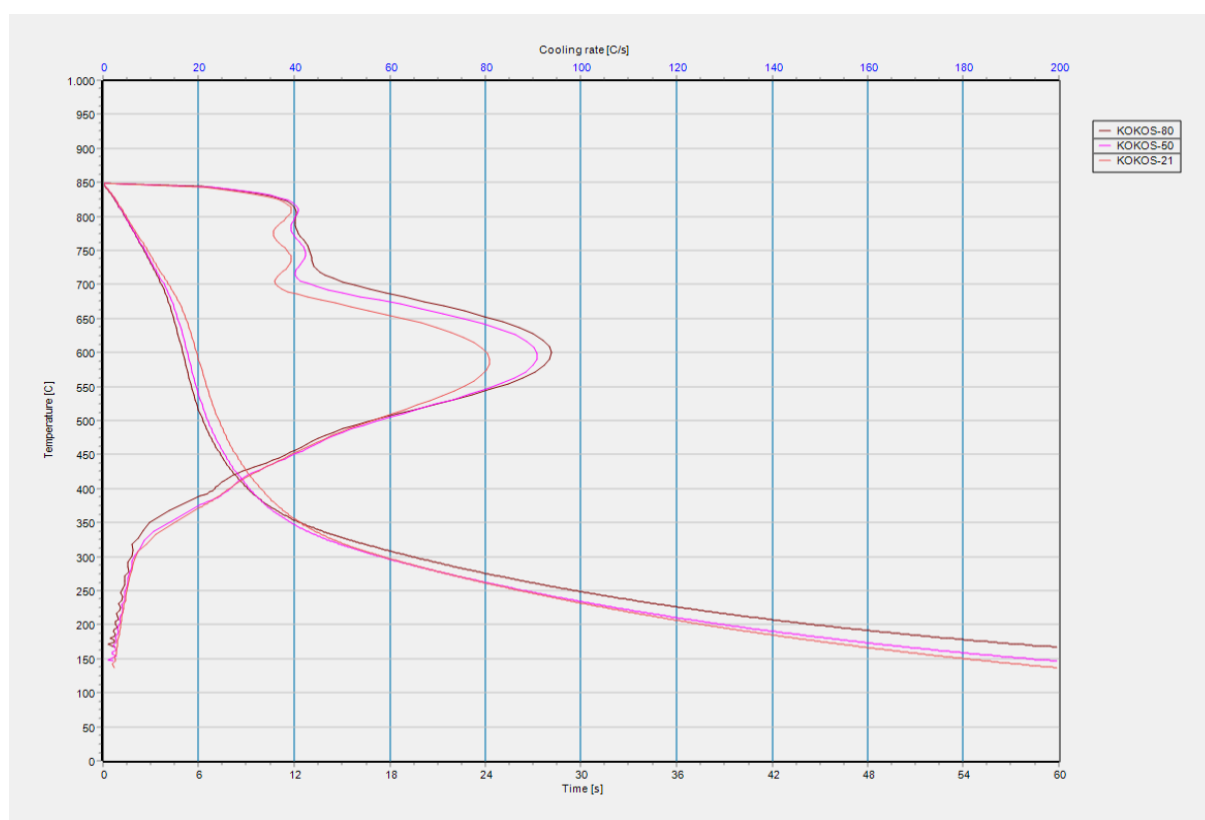
Najveću temperaturi pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja ($T(CR_{Max})$) na svim temperaturnim ispitivanjima postiže ulje od šafranike sa: $T(CR_{Max21^{\circ}C}) = 688,62$ °C, $T(CR_{Max50^{\circ}C}) = 692,27$ °C, $T(CR_{Max80^{\circ}C}) = 700,39$ °C. Dok najnižu temperaturu pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja postiže kokosovo ulje sa: $T(CR_{Max21^{\circ}C}) = 585,00$ °C, $T(CR_{Max50^{\circ}C}) = 596,72$ °C, $T(CR_{Max80^{\circ}C}) = 603,98$ °C.

Najbrže vrijeme nakon kojeg se postiže maksimalna brzina ohlađivanja postiglo je ulje od šafranike na svim temperaturnim ispitivanjima sa: $t(CR_{Max21^{\circ}C}) = 3,09$ s, $t(CR_{Max50^{\circ}C}) = 2,60$ s, $t(CR_{Max80^{\circ}C}) = 2,47$ s. Dok su najsporije vrijeme nakon kojeg se postiže maksimalna brzina ohlađivanja postigla dva ulja; kokosovo ulje za temperature ispitivanja 21 °C i 50 °C sa: $t(CR_{Max21^{\circ}C}) = 6,07$ s, $t(CR_{Max50^{\circ}C}) = 5,33$ s, te maslinovo ulje za temperaturu ispitivanja 80 °C sa: $t(CR_{Max80^{\circ}C}) = 5,08$ s.

Svi ostali rezultati prikazani su u tablicama 5-10.

Tablica 5. Karakteristične veličine ohlađivanja za kokosovo ulje pri različitim početnim temperaturama

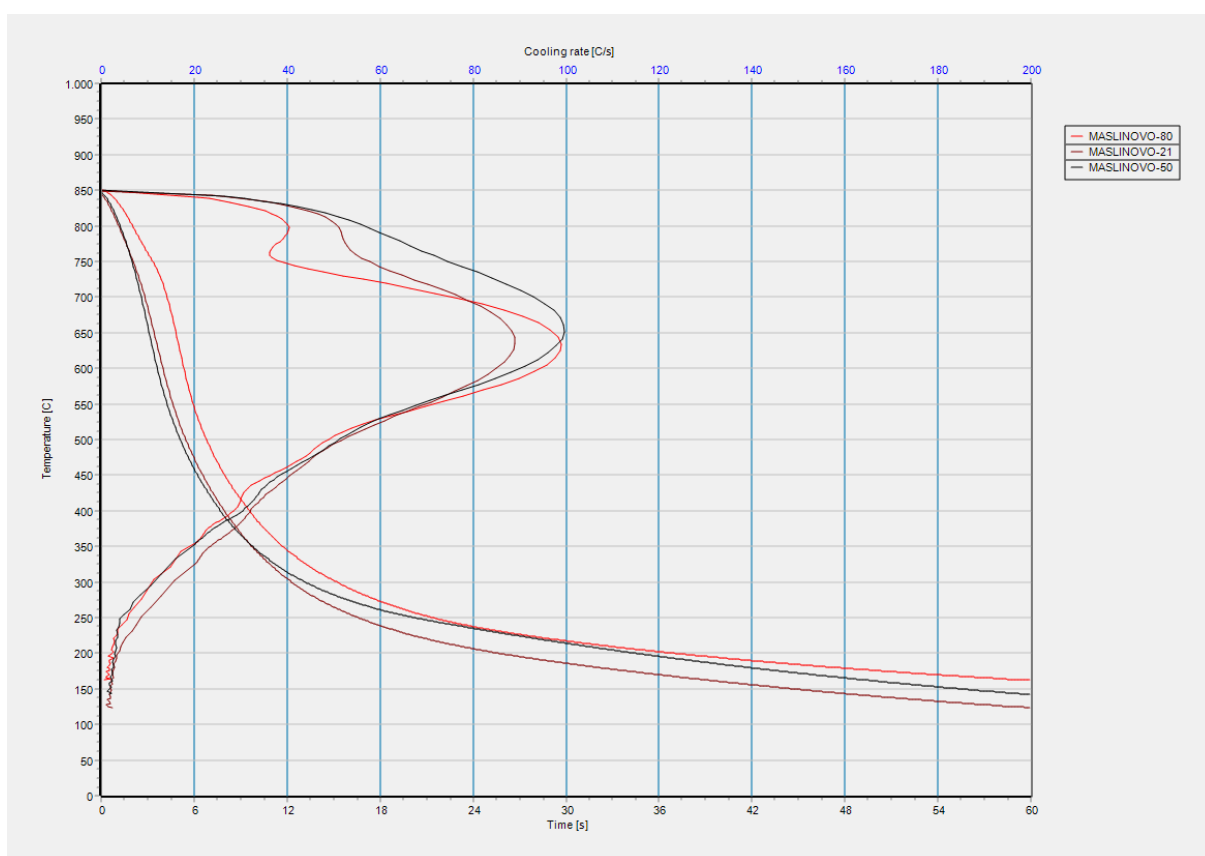
Karakteristične veličine	KOKOS-21 °C	KOKOS-50 °C	KOKOS-80 °C
$CR_{300}, ^\circ\text{C/s}$	6,78	6,86	6,12
$CR_{550}, ^\circ\text{C/s}$	75,34	61,61	82,93
$CR_{\text{Max}}, ^\circ\text{C/s}$	80,90	90,94	93,71
$T(CR_{\text{Max}}), ^\circ\text{C}$	585,00	596,72	603,98
$t(CR_{\text{Max}}), \text{s}$	6,07	5,33	4,95
Time to 600, s	5,88	5,29	5,00
Time to 400, s	9,91	9,20	9,09
Time to 200, s	37,72	38,97	44,63
$T_{\text{vp}}, ^\circ\text{C}$	704,01	715,80	790,59
$T_{\text{cp}}, ^\circ\text{C}$	272,10	317,70	331,67



Slika 14. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za kokosovo ulje

Tablica 6. Karakteristične veličine ohlađivanja za maslinovo ulje pri različitim početnim temperaturama

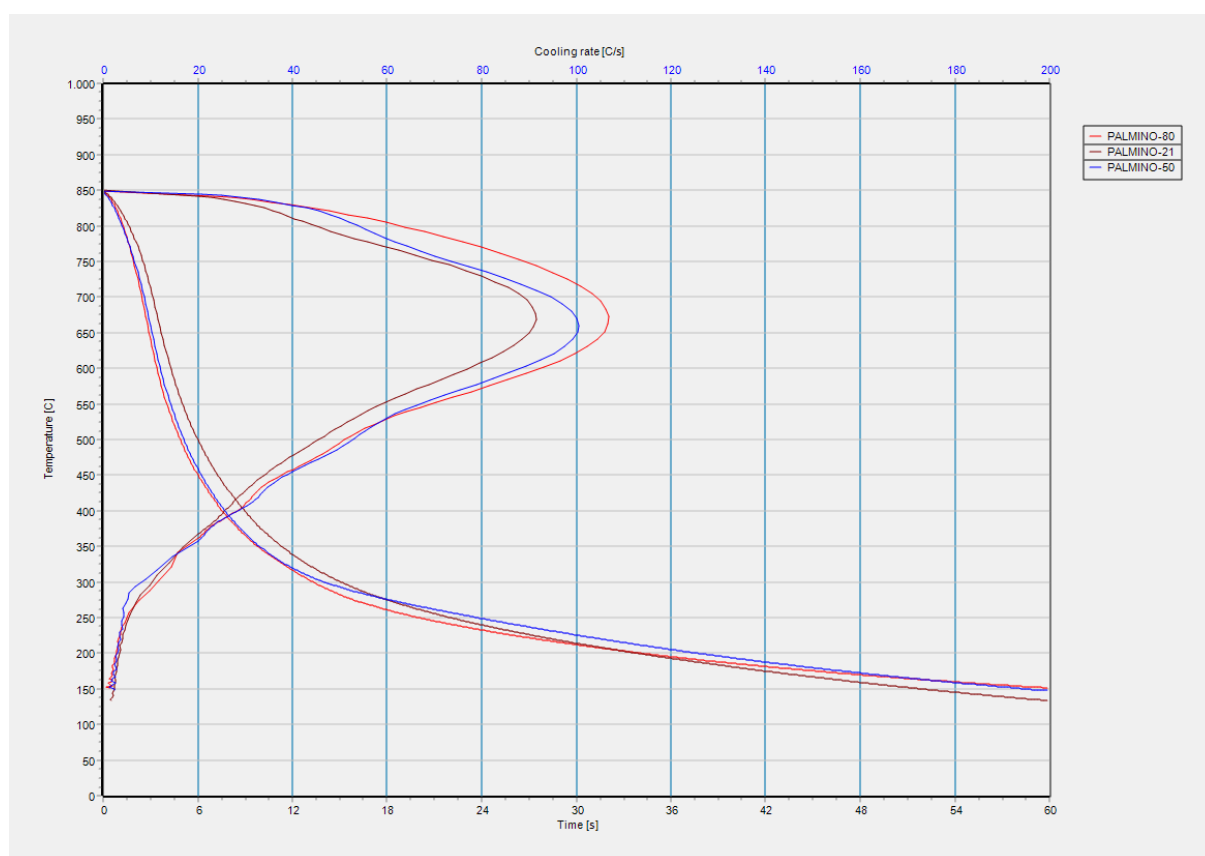
Karakteristične veličine	MASLINOVO-21 °C	MASLINOVO-50 °C	MASLINOVO-80 °C
$CR_{300}, °C/s$	15,69	11,15	11,27
$CR_{550}, °C/s$	69,74	68,61	71,72
$CR_{Max}, °C/s$	89,07	99,67	98,96
$T(CR_{Max}), °C$	636,08	652,26	626,73
$t(CR_{Max}), s$	3,59	3,09	5,08
Time to 600, s	4,00	3,64	5,35
Time to 400, s	7,96	7,71	9,58
Time to 200, s	25,63	34,49	36,96
$T_{vp}, °C$	849,60	849,83	761,95
$T_{cp}, °C$	204,77	255,99	329,16



Slika 15. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za maslinovo ulje

Tablica 7. Karakteristične veličine ohlađivanja za palmino ulje pri različitim početnim temperaturama

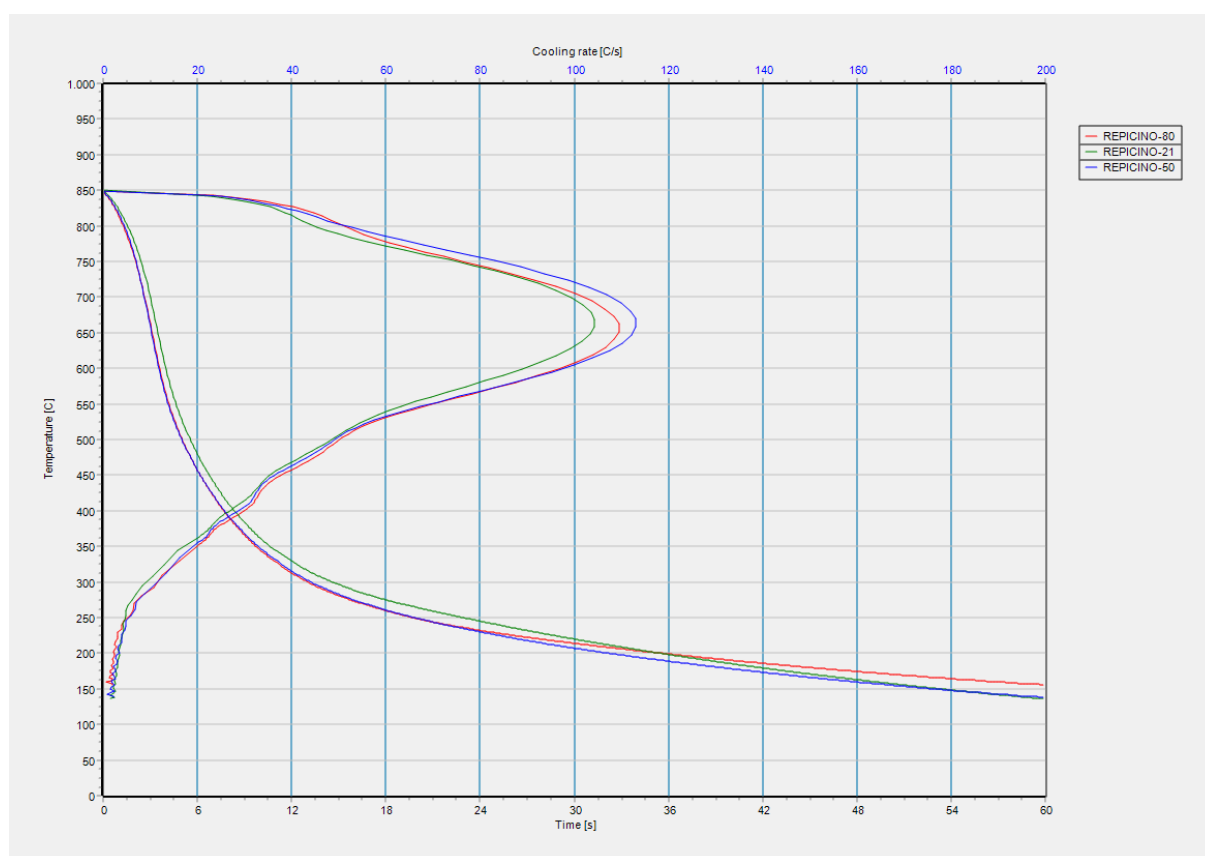
Karakteristične veličine	PALMINO-21 °C	PALMINO-50 °C	PALMINO-80 °C
$CR_{300}, ^\circ\text{C/s}$	10,34	7,91	11,76
$CR_{550}, ^\circ\text{C/s}$	58,94	66,91	69,12
$CR_{\text{Max}}, ^\circ\text{C/s}$	91,51	100,48	106,91
$T(CR_{\text{Max}}), ^\circ\text{C}$	671,50	663,74	670,99
$t(CR_{\text{Max}}), \text{s}$	3,46	2,97	2,72
Time to 600, s	4,29	3,63	3,42
Time to 400, s	8,97	7,72	7,56
Time to 200, s	33,87	37,71	34,11
$T_{\text{vp}}, ^\circ\text{C}$	849,76	849,73	849,70
$T_{\text{cp}}, ^\circ\text{C}$	226,82	293,04	268,89



Slika 16. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za palmino ulje

Tablica 8. Karakteristične veličine ohlađivanja za repičino ulje pri različitim početnim temperaturama

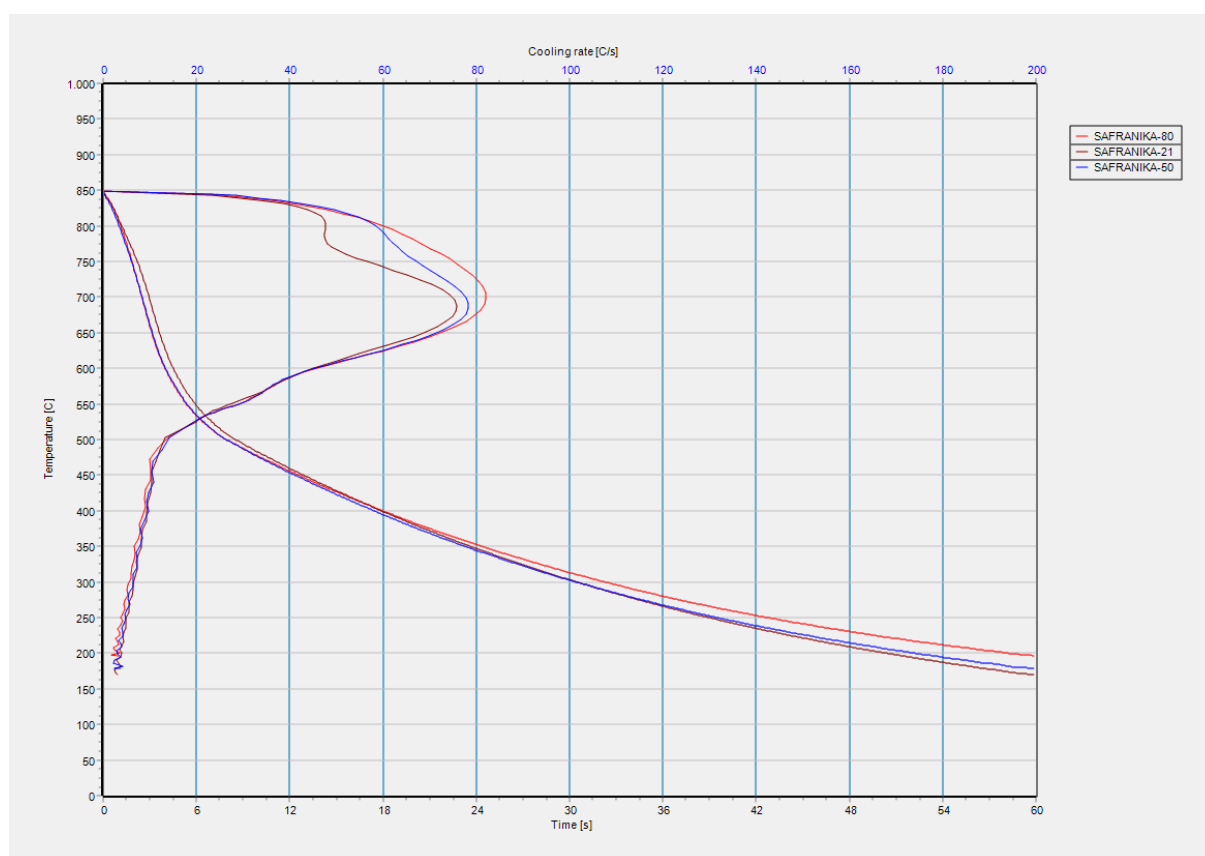
Karakteristične veličine	REPICINO-21 °C	REPICINO-50 °C	REPICINO-80 °C
$CR_{300}, °C/s$	8,75	11,43	11,45
$CR_{550}, °C/s$	64,75	69,34	70,15
$CR_{Max}, °C/s$	104,41	113,20	109,49
$T(CR_{Max}), °C$	664,71	661,84	652,05
$t(CR_{Max}), s$	3,34	2,97	3,09
Time to 600, s	4,00	3,54	3,59
Time to 400, s	8,36	7,73	7,68
Time to 200, s	35,49	32,16	35,58
$T_{vp}, °C$	849,84	849,78	849,57
$T_{cp}, °C$	269,27	333,94	268,10



Slika 17. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za repičino ulje

Tablica 9. Karakteristične veličine ohlađivanja za ulje od šafranike pri različitim početnim temperaturama

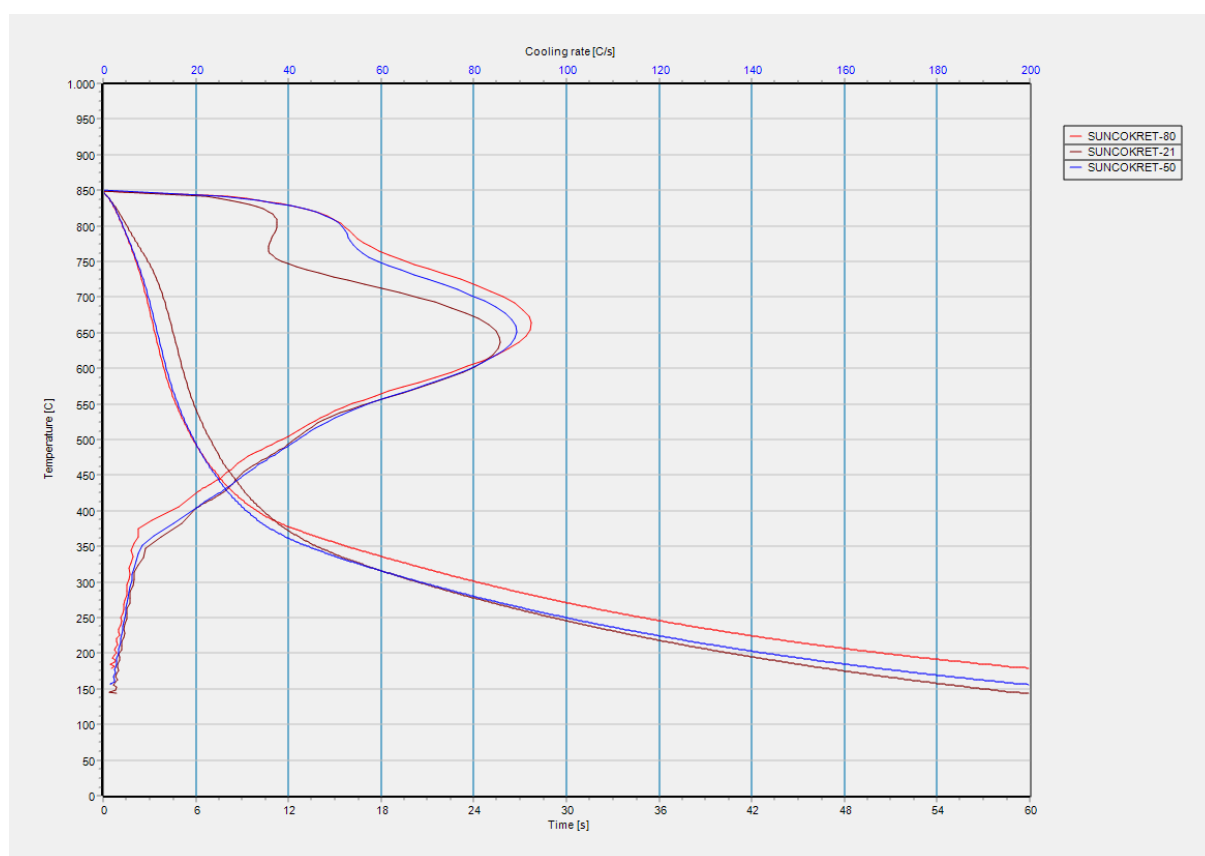
Karakteristične veličine	SAFRANIKA-21 °C	SAFRANIKA-50 °C	SAFRANIKA-80 °C
CR_{300} , °C/s	6,56	5,97	5,43
CR_{550} , °C/s	27,51	29,02	28,91
CR_{Max} , °C/s	75,82	78,29	82,12
$T(CR_{Max})$, °C	688,62	692,27	700,39
$t(CR_{Max})$, s	3,09	2,60	2,47
Time to 600, s	4,51	4,01	3,96
Time to 400, s	17,89	17,41	17,96
Time to 200, s	50,36	52,18	58,24
T_{vp} , °C	786,02	849,80	849,68
T_{cp} , °C	496,90	494,78	494,85



Slika 18. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za ulje od šafranike

Tablica 10. Karakteristične veličine ohlađivanja za suncokretovo ulje pri različitim početnim temperaturama

Karakteristične veličine	SUNCOKRET-21°C	SUNCOKRET-50 °C	SUNCOKRET-80 °C
$CR_{300}, ^\circ\text{C/s}$	6,17	5,97	5,39
$CR_{550}, ^\circ\text{C/s}$	56,82	57,45	53,68
$CR_{\text{Max}}, ^\circ\text{C/s}$	85,79	89,24	92,38
$T(CR_{\text{Max}}), ^\circ\text{C}$	635,49	653,92	662,41
$t(CR_{\text{Max}}), \text{s}$	4,70	3,46	3,22
Time to 600, s	5,13	4,09	3,93
Time to 400, s	10,37	9,30	9,93
Time to 200, s	40,59	42,90	50,46
$T_{\text{vp}}, ^\circ\text{C}$	769,40	849,83	849,75
$T_{\text{cp}}, ^\circ\text{C}$	343,85	333,78	371,74



Slika 19. Krivulja ohlađivanja (temperatura-vrijeme) i krivulja brzine ohlađivanja (brzina ohlađivanja-vrijeme) za suncokretovo ulje

7. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje 6 različitih biljnih ulja: kokosovog, maslinovog, palminog, repičinog, suncokretovog i ulja od šafranike. Ispitivanja su provedena pomoću IVF Smart Quench analitičko-mjernog sustava za 3 različite početne temperature (21 °C, 50 °C i 80 °C) svakog pojedinog ulja. Test proba pomoću koje je provedeno ispitivanje proizvedena je od legure Inconel 600 s cilindričnom geometrijom $\phi 12,5 \times 60$ mm. Računalnim programom IVF SQ Integra snimljene su i dijagramski prikazane krivulje ohlađivanja te su tablično zapisane sve karakteristične veličine ohlađivanja za svako pojedino ulje. Analiza rezultata pokazala je da najveću maksimalnu brzinu ohlađivanja postiže repičino ulje, dok najmanju maksimalnu brzinu ohlađivanja postiže ulje od šafranike. Najveću temperaturu pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja postiže ulje od šafranike, dok najnižu temperaturu pri kojoj dolazi do maksimalne brzine ohlađivanja postiže kokosovo ulje. Najkraće vrijeme kod kojeg se postiže maksimalna brzina ohlađivanja postiglo je ulje od šafranike, dok su najdulje vrijeme kod kojeg se postiže maksimalna brzina ohlađivanja postigla dva ulja; kokosovo i maslinovo. Usporedbom s industrijskim uljima visokih performansi iz literature, gotovo sva biljna ulja (izuzev ulja od šafranike) postižu veću maksimalnu brzinu ohlađivanja što ih svakako stavlja u konkurentsku poziciju za širu uporabu. Međutim, važno je napomenuti kako je potrebno provesti daljnja ispitivanja biljnih ulja u svrhu analiziranja njihove temperaturne i oksidacijske otpornosti s ciljem uvida u stanje biljnog ulja nakon većeg broja kaljenja u istom ulju, što je izuzetno bitno za širu industrijsku primjenu.

LITERATURA

- [1] Stupnišek M, Cajner F. Osnove toplinske obrade metala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2001.
- [2] Nanan K. How quenching improves the performance of metals. Corrosionpedia. 2018. Dostupno na: <https://www.corrosionpedia.com/how-quenching-improves-the-performance-of-metals/2/6734>
- [3] J. Vanpaemel. History of the hardening of steel: science and technology. Journal de Physique Colloques, 1982, 43 (C4), pp.C4-847-C4-854. 10.1051/jphyscol:19824139 . jpa- 00222126
- [4] Landek D, Matijević B,,: Podloge za predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje. 2019.
- [5] Topomatika. Smjernice za ispitivanje tvrdoće. Ispitivanje materijala. Dostupno na: <http://www.ispitivanje.com/smjernice-za-ispitivanje-tvrdoce/#opterecenje>
- [6] Gabarič I, Šitić S. Materijali 2. Split: Sveučilište u Splitu, 2015.
- [7] Landek D. Toplinska obrada. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2020. Dostupno na: https://e-ucenje.fsb.hr/pluginfile.php/97581/mod_resource/content/6/Predavanja/P3_Gašenje%202020.pdf
- [8] Raygan, Shahram & Rassizadehghani, J. & Askari, Mojtaba. (2009). Comparison of Microstructure and Surface Properties of AISI 1045 Steel After Quenching in Hot Alkaline Salt Bath and Oil. Journal of Materials Engineering and Performance - J MATER ENG PERFORM. 18. 168-173. 10.1007/s11665-008-9273-x.
- [9] Matijević B, Toplinska obrada. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015. https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/upload/newsboard/04_05_2017__26984_TII_i_PT_-TOPLINSKA_OBRADA_pred_3.pdf
- [10] Anoop, C. & Singh, Randhir & Ranjan, Ravi & Jayalakshmi, M. & Prabhu, Antony & Tharian, Thomas & Svs, Narayana. (2021). A Review on Steels for Cryogenic Applications. Materials Performance and Characterization. 10. 20200193. 10.1520/MPC20200193.
- [11] Otero, Rosa & Viscaino, Jônatas & Xu, Jun & Gu, Jianfeng & Totten, George & Canale, Lauralice. (2018). Quenchant Cooling Curves, Rewetting, and Surface Heat Flux Properties of Vegetable Oils. Materials Performance and Characterization. 8. 20180042. 10.1520/MPC20180042.

- [12] Canale, Lauralice & Fernandes, Mauro & Agostinho, Sylvana & Totten, George & Farah, Alessandro. (2005). Oxidation of vegetable oils and its impact on quenching performance. *International Journal of Materials & Product Technology - INT J MATER PROD TECHNOL.* 24. 10.1504/IJMPT.2005.007943.
- [13] O.O. Fasina & Z. Colley (2008) Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35°C to 180°C, *International Journal of Food Properties*, 11:4, 738-746, DOI: [10.1080/10942910701586273](https://doi.org/10.1080/10942910701586273)
- [14] RISE IVF AB, Ivf smart quench, 2019. Dostupno na: <https://www.ri.se/sites/default/files/2019-11/ivf%20SmartQuench%20manual.pdf>

PRILOZI

I. CD-R disc