

Usporedba različitih mineralnih i biljnih ulja kao medija za gašenje u procesu kaljenja

Božidar Matijević¹, Izabela Martinez¹

¹Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb

Sažetak: Postizanje martenzitne mikrostrukture kod čeličnih obradaka nakon kaljenja nužno je za dobivanje odgovarajućih željenih mehaničkih svojstava. Općenito, svojstva postignuta gašenjem s temperature austenitizacije ne ovise samo o svojstvima materijala koji se toplinski obrađuje, već i o svojstvima medija za ohlađivanje. Poznavanjem fizikalnih i kemijskih svojstava te karakteristika ohlađivanja korištenog sredstva za gašenje možemo preciznije kontrolirati proces gašenja. Danas se od sredstava za gašenje najčešće koriste mineralna ulja, međutim, zbog ekološke prihvatljivosti i obnovljivosti sve se više istražuje primjena biljnih ulja. Ovaj rad istražuje razlike između fizikalnih i kemijskih svojstava različitih konvencionalnih mineralnih ulja i biljnih ulja, ali i razlike u tehničkim performansama ovih ulja dobivenih na temelju karakteristika ohlađivanja izmjerenih prema standardu ISO 9950.

Gljučne riječi: gašenje, medij za ohlađivanje, mineralna ulja, biljna ulja

1. Uvod

Različiti postupci toplinske obrade široko se primjenjuju u industriji kako bi se poboljšala mehanička svojstva čeličnih komponenti [1]. Kaljenje je jedan od najčešćih postupaka za poboljšanje konačnog proizvoda u industriji čelika kojim se prvenstveno povećava tvrdoća, a uključuje zagrijavanje predmeta na temperaturu austenitizacije (θ_a), zadržavanje na toj temperaturi određeno vrijeme te zatim brzo hlađenje na sobnu temperaturu (gašenje) kako bi se postigla transformacija u martenzitnu mikrostrukturu [2,3]. Faze u mikrostrukтури koje se dobivaju provođenjem toplinske obrade mogu se kontrolirati prilagođavanjem procesnih parametara [1]. Stoga, uranjanje u sredstvo za gašenje najkritičniji je dio postupka kaljenja [4]. Suviše sporo hlađenje može dovesti do stvaranja nepoželjnih mikrostruktura poput ferita i perlita, dok suviše brzo hlađenje može deformirati materijale zbog toplinskog šoka [5,6]. Stoga je vrlo važno odabrati odgovarajuće sredstvo za gašenje za određenu namjenu. Razli-

čite vrste ulja, voda i polimerne otopine samo su neka od sredstava za gašenje koja omogućuju brzo i kontrolirano hlađenje čelika [6]. Mineralna ili naftna ulja najčešće se koriste kao sredstva za gašenje jer pružaju odgovarajuće brzine hlađenja i time minimiziraju rizike od zaostalih naprezanja i deformiranja materijala [2,7]. Međutim, unatoč mnogim prednostima i primjenama, kod takvih sredstava postoje mane i ograničenja, poput stvaranja parnog omotača koji okružuje predmet na početku hlađenja i smanjuje brzinu hlađenja (jedna od tri faze Leidenfrost-ovog fenomena), ali, što je još važnije, štetna su za okoliš i zdravlje, neobnovljiva su i nisu biorazgradiva [2,4,8]. Posljednjih desetljeća, povećana svijest o okolišu i potreba za prepoznavanjem važnosti okolišnih pitanja u vezi s globalnim zatopljenjem potiču inovacije i održivi razvoj u cijeloj industrijskoj proizvodnji [9]. Procjene manjeg utjecaja u smislu globalnog zatopljenja, očuvanja vode, onečišćenja i toksičnosti za ljude, te potreba za smanjenjem ovisnosti o uvozu sirove nafte dovele su do potrage za mogućim ekološki prihvatljivijim alternativama mineralnim i naftnim uljima za gašenje [10]. Zbog svoje biorazgradivosti, obnovljivosti i netoksičnosti, biljna ulja istražuju se kao inovativna alternativa takvim uljima [11,12]. Neka istraživanja pokazuju da su biljna ulja pokazala izvrsna svojstva podmazivanja i poželjne karakteristike u laboratorijskim ispitivanjima, što ih čini vrlo atraktivnim mazivima za mnoge praktične primjene [10,12]. U ovom radu provedeno je usporedno istraživanje između mineralnih i biljnih ulja. Da bi se dobila pregledna ocjena performansi hlađenja biljnim uljima u usporedbi s performansama hlađenja mineralnim uljima, utvrđene su fizikalne i kemijske karakteristike, krivulje hlađenja i karakteristike ohlađivanja prema ISO 9950. U istraživanju su korištena dva komercijalna mineralna ulja te dva biljna ulja, maslinovo ulje i ulje repice.

2. Eksperimentalni dio

U ovom radu uspoređena su različita ulja na temelju njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava, ali i krivulja hlađenja i karakteristika ohlađivanja dobivenih provođenjem ispitivanja prema ISO 9950. Ukupno je ispitano i uspoređeno 4 različita uzorka ulja, od kojih su 2 komercijalna mineralna ulja, a preostala 2 su biljna ulja (maslinovo ulje i ulje repice). Od dva komercijalna mineralna ulja, nazvana mineralno ulje 1 i mineralno ulje 2, jedno ima manje aditiva (0,5 % mase), dok drugo ima više aditiva (3 % mase). Korisna svojstva za identifikaciju određenog ulja za gašenje su njegova fizikalna i kemijska svojstva. Korištenjem standardiziranih laboratorijskih metoda za određivanje fizikalnih i kemijskih svojstava, provedena su ispitivanja karakterističnih svojstava odabranih uzoraka ulja. Ulja su opisana prema izgledu i boji, gustoći, kinematičkoj viskoznosti pri 40 °C, kinematičkoj viskoznosti pri 100 °C, indeksu viskoznosti, baznom broju, kiselom broju, plamištu, točki tečenja, koroziji na bakru i isparljivosti. Mjerne jedinice i opis svakog svojstva prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1: Opis fizikalnih i kemijskih svojstava ulja za gašenje

Svojstvo	Mjerna jedinica	Opis
Izgled i boja	-	Vizualni opis ispitivanog uzorka
Gustoća	g/cm ³	Odnos mase i volumena
Kinematička viskoznost	mm ² /s	Omjer dinamičke viskoznosti i gustoće
Indeks viskoznosti	-	Pokazuje kako se viskoznost mijenja promjenom temperature
Bazni broj	mgKOH/g	Količina KOH u mg potrebna za neutralizaciju svih alkalnih komponenti u 1 g uzorka
Kiselinski broj	mgKOH/g	Predstavlja mjeru kiselosti ulja
Plamište	°C	Temperatura do koje treba zagrijati fluid da bi se upalio otvorenim plamenom
Točka tečenja	°C	Temperatura pri kojoj ulje mijenja agregatno stanje iz tekućeg u kruto
Korozija na bakru (Cu, 100 °C, 3 h)	-	Pokazuje ponašanje ulja u prisutnosti kisika
Isparljivost (Noack)	%	Količina ulja koja ispari u propisanom vremenu pri propisanoj temperaturi

Izgled i boja su fizička svojstva ulja za brzo hlađenje koja se određuju vizualno. Gustoća ulja mjerena je prema ASTM D4052. Kinematička viskoznost ispitana je na temperaturama od 40 °C i 100 °C prema ISO 3104 pomoću kapilarnog viskozimetra. Kapilara je napunjena određenom količinom tekućine, a zatim zagrijana na određenu temperaturu. Kada se kapilara zagrije, ventili se otvaraju, te tekućina počinje teći kroz kapilaru. Mjereno je vrijeme koje je potrebno da tekućina prođe kroz kapilaru. Mjerenjem potrebnog vremena za ulje da procuri kroz kapilaru i množenjem s kapilarnom konstantom dobiva se kinematički viskozitet. Indeks viskoznosti određen je na temelju kinematičkih viskoznosti pri 40 °C i 100 °C prema ISO 2909. Točka paljenja određena je prema ISO 2592. Točka tečenja mjerena je prema ISO 3016. Postupak određivanja korozije bakrom ispitivan je prema ISO 2160 stavljanjem uzorka ispitivanog ulja i bakrene ploče u staklenu epruvetu. Epruveta s uljem i pločom zatim se postavlja u uređaj koji imitira uvjete eksploatacije. Uređaj zagrijava epruvetu na temperaturu od 120 °C. Nakon 3 sata, epruveta se vadi i promatraju se promjene na bakrenoj ploči. Bakrena ploča mijenja boju i uspoređuje se s spektralnom bojom na ASTM ljestvici, čime se određuje klasa otpornosti na oksidaciju. Isparljivost ulja ispitana je pomoću Noack testa, standardizirane laboratorijske metode za procjenu isparljivosti ulja na visokim temperaturama. Uzorak ulja ulijeva se u automatski uređaj za određivanje isparavanja. U uređaju se ispitivani uzorak ulja zagrijava na temperaturu od 250 °C tijekom razdoblja od 1 sata, dok se mjeri količina isparavajućih komponenti ulja. Količina isparenih komponenti izražena je kao gubitak mase u

postotku, pri čemu što je manji gubitak mase, to je veća otpornost ulja na isparavanje na visokim temperaturama. Kako bi se predvidjelo ponašanje sredstava za brzo hlađenje, također je proveden ubrzani test oksidacije (Baader test starenja) prema DIN 51554. Prikazane su i sljedeće karakteristike sredstava za brzo hlađenje: kinematički viskozitet pri 40 °C nakon ispitivanja, povećanje viskoznosti pri 40 °C, kiselinški broj nakon ispitivanja, porast kiselinškog broja te IR spektar prije i nakon ispitivanja. Za praćenje procesa hlađenja u svrhu ispitivanja karakteristika ohlađivanja ulja za gašenje korištena je mjerna sonda dimenzija Φ 12,5 x 60 mm izrađena od legure Inconel 600, s izoliranim termoparom tipa K (promjera 1,5 mm) ugrađenim u središte sonde s poliranom ili fino obrađenom površinom. Mjerna sonda je sastavni dio IVF Smart Quench mjernog i analitičkog sustava. IVF Smart Quench mjerni sustav sastoji se od mjerne sonde, peći, mjernog spremnika, elektroničkog sustava za prikupljanje podataka i računalnog programa IVF SQ Integra. Provođenje ispitivanja krivulja hlađenja sastoji se od faze zagrijavanja mjerne sonde na temperaturu od 855 °C i faze hlađenja sonde u ispitivanim, mirnim uljima za gašenje. Tijekom hlađenja, elektronički mjerni sustav bilježi i pohranjuje vrijednosti temperature u središtu testne sonde s odabranom frekvencijom uzorkovanja.

Tablica 2: Karakteristike ohlađivanja sredstava za gašenje

Karakteristike hlađenja	Mjerna jedinica	Opis
CR_{max}	°C/s	Maksimalna brzina hlađenja
$T(CR_{max})$	°C	Temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine hlađenja
$t(CR_{max})$	s	Vrijeme nakon kojeg se postiže maksimalna brzina hlađenja
CR_{300}	°C/s	Brzina hlađenja pri 300 °C
CR_{550}	°C/s	Brzina hlađenja pri 550 °C
Vrijeme do 600 °C	s	Vrijeme hlađenja do 600 °C
Vrijeme do 400 °C	s	Vrijeme hlađenja do 400 °C
Vrijeme do 200 °C	s	Vrijeme hlađenja do 200 °C
T_{vp}	°C	Temperatura prijelaza iz faze parnog omotača u fazu mjehurićastog vrenja
T_{cp}	°C	Temperatura prijelaza iz faze mjehurićastog vrenja u konvekcijski prijelaz topline

Temperatura mjerne sonde na početku hlađenja bila je 855 °C. Početna temperatura postavljena je na 850 °C, a razlog odabira temperature zagrijavanja od 855 °C je taj što sonda mora biti premještena iz peći u ispitivana sredstva za gašenje. Vrijeme

zagrijavanja mjerne sonde bilo je 5 minuta. Temperatura ispitivanih ulja za gašenje na početku snimanja krivulja hlađenja bila je 80 °C, a volumen uzorka ulja bio je 2 litre. Vrijeme prikupljanja zapisa o hlađenju središta uzorka bilo je 60 sekundi. Frekvencija uzorkovanja bila je 100 zapisa/sekundi. Korištenjem računalnog programa IVF SQ Integra i zabilježениh podataka o hlađenju središta sonde određen je izgled i vrijednosti krivulja temperature i brzine hlađenja te sljedeći izračunati podaci prikazani u Tablici 2.

3. Rezultati ispitivanja

Fizikalna i kemijska svojstva mineralnog ulja 1, mineralnog ulja 2, maslinovog ulja i ulja repice dobivena standardiziranim laboratorijskim metodama prikazana su u Tablici 3.

Tablica 3: Fizikalna i kemijska svojstva ispitivanih sredstava za gašenje

Svojstva	Mjerna jedinica	Sredstvo za gašenje			
		Mineralno ulje 1	Mineralno ulje 2	Maslinovo ulje	Ulje repice
Izgled i boja	-	Bistro, smeđe	Bistro, smeđe	Bistro, žuto	Bistro, žuto
Gustoća	g/cm ³	0,8540	0,8579	0,9151	0,9204
Kinematička viskoznost pri 40 °C	mm ² /s	22,10	24,05	39,88	35,46
Kinematička viskoznost pri 100 °C	mm ² /s	4,38	4,69	8,70	8,16
Indeks viskoznosti	-	107	113	204	215
Bazni broj	mgKOH/g	0,35	1,89	0,03	0,02
Kiselinski broj	mgKOH/g	0,02	0	0,23	0,06
Plamište	°C	195	205	288	320
Točka tečenja	°C	-18	-15	-18	-30
Korozija na bakru	-	1b	1a	1a	1a
Isparljivost (Noack)	%	23,0	23,8	0,5	0,5
Baader test oksidacije, 110 °C / 72 h					

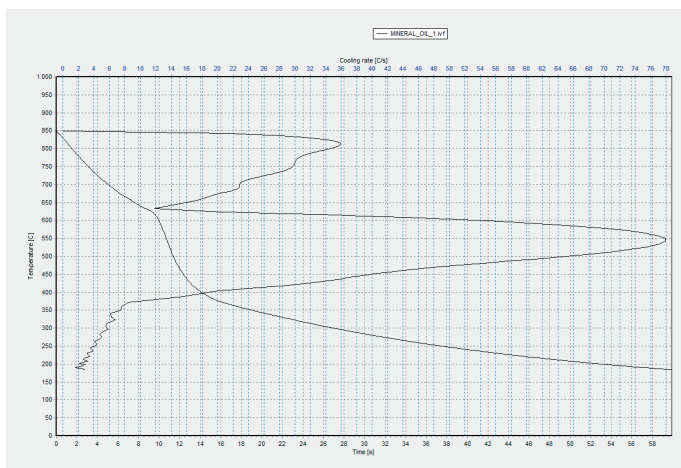
Svojstva	Mjerna jedinica	Sredstvo za gašenje			
		Mineralno ulje 1	Mineralno ulje 2	Maslinovo ulje	Ulje repice
Kinematička viskoznost pri 40 °C, nakon ispitivanja	mm ² /s	22,39	24,20	48,85	51,87
Porast kinematičke viskoznosti pri 40 °C	%	1,31	0,21	22,49	46,28
Kiselinski broj nakon ispitivanja	mgKOH/g	0,04	0,00	0,70	0,28
Porast kiselinskog broja	%	100,00	0,00	204,35	366,68
IR spektar prije ispitivanja	-	tipičan	tipičan	tipičan	tipičan
IR spektar nakon ispitivanja	-	Nema vrha oksidacije	Nema vrha oksidacije	Vrh oksidacije 1555 cm ⁻¹	Jaki vrh oksidacije 1559 cm ⁻¹

Ispitivanje je pokazalo da su vrijednosti viskoznosti biljnih ulja znatno veće od vrijednosti viskoznosti komercijalnih mineralnih ulja, što bi smanjilo brzinu hlađenja tijekom procesa kaljenja. Također, vrijednosti indeksa viskoznosti biljnih ulja veće su od onih za mineralna ulja, što znači da je njihova viskoznost više ovisna o temperaturi. Vrijednosti temperature plamišta veće su za biljna ulja, što rezultira manjim rizikom od zapaljenja pri povišenim temperaturama. Vrijednosti temperature točke tečenja za sve uzorke sredstava za gašenje zadovoljavaju potrebe procesa kaljenja. Bazni i kiselinski broj mineralnih ulja pokazali su povoljnije rezultate od onih za biljna ulja, što može rezultirati manjim rizikom od korozije. Noack test isparljivosti pokazao je da su vrijednosti dobivene za maslinovo i ulje repice manje od 1 %, dok su one dobivene za mineralna ulja znatno veće, što ukazuje na manju štetnost biljnih ulja za ljude. Nadalje, nakon provedbe Baader testa, vidljiva je velika oksidacija ulja repice i maslinovog ulja zbog povećanja kiselinskog broja i kinematičke viskoznosti. Mineralno ulje 1 ima manje aditiva (0,5 % mase), pa se kiselinski broj promijenio, dok Mineralno ulje 2 ima više aditiva (3,0 % mase) i uopće ne dolazi do oksidacije. Karakteristike hlađenja mineralnog ulja 1, mineralnog ulja 2, maslinovog ulja i ulja repice, mjenjenih prema ISO 9950 standardu, prikazane su u Tablici 4.

Tablica 4: Karakteristike ohlađivanja ispitivanih ulja za gašenje

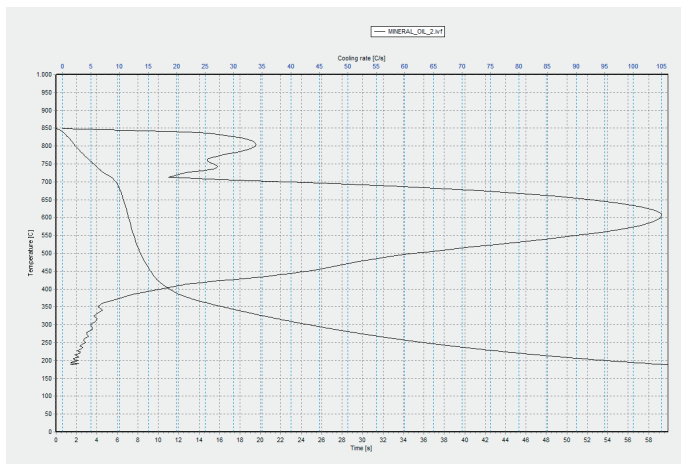
Karakteristike ohlađivanja	Mjerna jedinica	Ispitivano ulje za gašenje			
		Mineralno ulje 1	Mineralno ulje 2	Maslinovo ulje	Ulje repice
CR_{max}	°C/s	77,98	105,07	98,96	109,49
$T(CR_{max})$, °C	°C	543,43	603,28	626,73	652,05
$t(CR_{max})$	s	10,78	7,06	5,08	3,09
CR_{300}	°C/s	5,77	4,89	11,27	11,45
CR_{550}	°C/s	77,90	90,15	71,72	70,15
Vrijeme do 600 °C	s	9,97	7,09	5,35	3,59
Vrijeme do 400 °C	s	14,09	11,08	9,58	7,68
Vrijeme do 200 °C	s	53,02	53,80	36,96	35,58
T_{yp}	°C	632,17	716,98	761,95	849,57
T_{ep}	°C	370,21	378,07	329,16	268,10

Krivulje “temperatura-vrijeme ohlađivanja” i “brzina ohlađivanja-temperatura” za mineralno ulje 1 prikazane su na Slici 1.



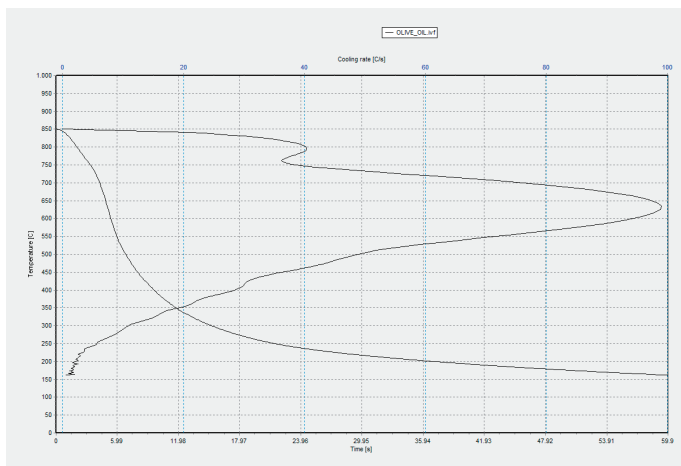
Slika 1: Krivulje “temperatura-vrijeme ohlađivanja” i “brzina ohlađivanja-temperatura” za mineralno ulje 1

Krivulje „temperatura-vrijeme ohlađivanja“ i „brzina ohlađivanja-temperatura“ za mineralno ulje 2 prikazane su na Slici 2.

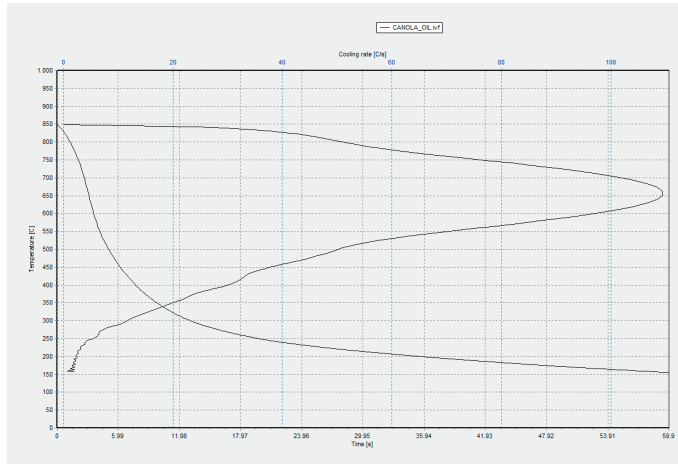


Slika 2: Krivulje “temperatura-vrijeme ohlađivanja” i “brzina ohlađivanja-temperatura” za mineralno ulje 2

Krivulje “temperatura-vrijeme ohlađivanja“ i “brzina ohlađivanja-temperatura” za maslinovo ulje prikazane su na Slici 3.

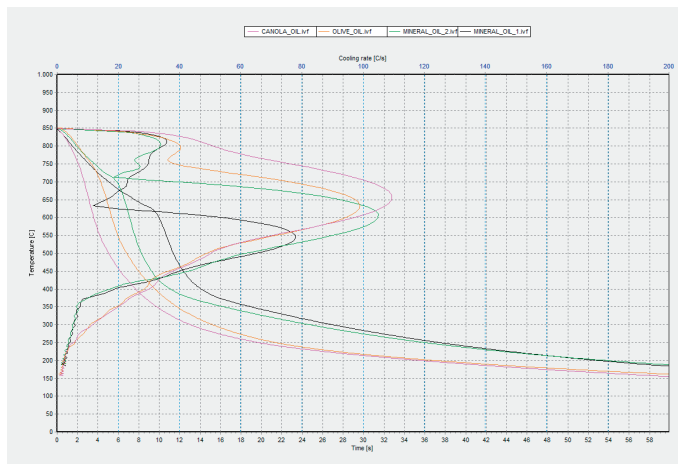


Slika 3: Krivulje „temperatura-vrijeme ohlađivanja“ i „brzina ohlađivanja-temperatura“ za maslinovo ulje



Slika 4: Krivulje “temperatura-vrijeme ohlađivanja” i “brzina ohlađivanja-temperatura” za ulje repice

Krivulje „temperatura-vrijeme ohlađivanja“ i „brzina ohlađivanja-temperatura“ za ulje repice prikazane su na Slici 4. Krivulje ohlađivanja za sva ispitana ulja prikazane su na Slici 5.



Slika 5: Krivulje ohlađivanja za mineralno ulje 1, mineralno ulje 2, maslinovo ulje i ulje repice

4. Zaključak

Karakteristike ohlađivanja ulja za gašenje koje utječu na kvalitetu i brzinu hlađenja predmeta tijekom procesa kaljenja rezultat su fizikalnih i kemijskih svojstava tih ulja. Provedeno je ispitivanje fizikalnih i kemijskih svojstava te karakteristika ohlađivanja dvaju komercijalnih mineralnih ulja i dvaju biljnih ulja. Može se zaključiti da, s obzirom na sličnost rezultata u pogledu karakteristika ohlađivanja, biljna ulja mogu biti prikladna za procese kaljenja. Međutim, provođenjem Baader testa u svrhu procjene dugoročnog ponašanja sredstava za gašenje, kod maslinovog ulja i ulja repice uočeno je povećanje kiselinskog broja i kinematičke viskoznosti, što ukazuje na visoku oksidaciju ulja, a posljedično i značajnu promjenu svojstava tijekom uporabe. S obzirom na važnost održivog razvoja, biljna ulja predstavljaju zanimljivu zamjenu za postojeća industrijska ulja koja se koriste u procesu kaljenja, međutim, prilikom odabira odgovarajućeg sredstva za gašenje, dugotrajnost je važan aspekt. Iz tog je razloga potrebno provesti daljnja ispitivanja u svrhu analiziranja oksidacijske i termičke stabilnosti biljnih ulja, s ciljem istraživanja promjene njihovih svojstava tijekom uporabe i moguće primjene u eksploataciji.

5. Literatura

- [1] Laxmi, B., Sharma, S., Pk, J., Hegde, A.: Quenchant oil viscosity and tempering temperature effect on mechanical properties of 42CrMo4 steel, *Journal of Materials Research and Technology*, **16** (2022), 581-587, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.11.152
- [2] Prathviraj, M. P., Samuel, A., Narayan Prabhu, K.: Reprocessed waste sunflower cooking oil as quenchant for heat treatment, *Journal of Cleaner Production*, **269** (2020), 122276, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122276
- [3] Matijević, B., Pedišić, L.J.: Influence of Additive Chemistry on the Physical, Chemical and Cooling Properties of Quenching Oils, *Materials Performances Characterisation*, **3** (2014) 283-292, doi: 10.1520/MPC20130105.
- [4] Kerekes, G, Baan, M., Felde, I.: Possibility of Use Bio Oils as Quenchant, (2016), doi: 10.26649/musci.2016.082
- [5] Brito, P., Ramos, A., Resende, L. P., De Faria, D. A., Ribas, O. K.: Experimental investigation of cooling behavior and residual stresses for quenching with vegetable oils at different bath temperatures, *Journal of Cleaner Production*, **216** (2019) 230-238, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.194
- [6] Lee, S. G., Kaviani, M., Lee, J.: Role of quenching method on cooling rate and microstructure of steels: Variations in coolant and its flow arrangement, *Intional Journals. of Heat and Mass Transformations*, **189** (2022) 122702, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122702

- [7] Scott MacKenzie, D.: Selection of oil quenchants for heat treating processes, *International Journal of Heat Treatment and Surface Engineering*, **8** (2014) 8-14, doi: 10.1179/1749514813Z.00000000089
- [8] Venkitesh, V., Dash, S.: Role of extended surfaces on the enhancement of quenching performance, *International Journal of Thermal Science*, **171** (2022) 107235, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2021.107235
- [9] Akbar, H. I., Surojo, E. A., Prabowo, A. R.: Experimental study of quenching agents on Al6061–Al₂O₃ composite: Effects of quenching treatment to microstructure and hardness characteristics, *Results Engineering*, **6** (2020) 100105, doi: 10.1016/j.rineng.2020.100105
- [10] Lenzi, F., Campana, G., Lopatriello, A., Mele, M., Zanotti, A.: About the Use of mineral and vegetable Oils to improve the Sustainability of Steel Quenching, *Procedia Manufacturers*, **33** (2019) 701-708, doi: 10.1016/j.promfg.2019.04.088
- [11] Bhagyalaxmi, B., Sharma, S. Jayashree, P. K., Hegde, A.: Vegetable oil quench effect on impact toughness and hardness of 42CrMo4 steel, *Materials Today Proceeding*, **63** (2022) 113-116, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.349
- [12] Fox, N. J., Stachowiak, G. W.: Vegetable oil-based lubricants: A review of oxidation, *Journal of Tribology International*, **40** (2007) 1035–1046, doi: 10.1016/j.triboint.2006.10.001

