

# Utjecaj procesnih parametara na mikrostrukturne karakteristike sinterirane dentalne titan-cirkonij legure

---

Komljenović, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:187583>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-18**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Luka Komljenović

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Luka Komljenović

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA NA  
MIKROSTRUKTURNE KARAKTERISTIKE SINTERIRANE  
DENTALNE TITAN-CIRKONIJ LEGURE

DIPLOMSKI RAD

Mentorica: izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik
2. izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica
3. doc.dr.sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica
4. izv.prof.dr.sc. Martina Lovrenić-Jugović, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenska članica

Sisak, rujan 2021.

KLASA: 602-04/21-04/14

URBROJ: 2176-78/21-04- 93

Sisak, 14. lipnja 2021.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 9. redovitoj sjednici od 14. lipnja 2021. (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

## ODLUKU

### o odobravanju teme, imenovanju mentora i stručnog voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

#### I.

Studentu diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* **LUKI KOMLJENOVIĆU** (0246056396) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Utjecaj procesnih parametara na mikrostrukturne karakteristike sinterirane dentalne titan-cirkonij legure" ("Effect of processing parameters on the microstructural characteristics of sintered dental titanium-zirconium alloy") imenuje se **izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić**.

#### II.

Studentu iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada u sastavu:

1. prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. doc.dr.sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
4. izv.prof.dr.sc. Martina Lovrenić-Jugović, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenska članica.

#### III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

#### IV.

Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

#### Dostavljeno:

- 1 x Luka Komljenović
- 4 x mentorica, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana

Dekanica Metalurškog fakulteta

  
prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: LUKA  
PREZIME: KOMLIENOVIĆ  
MATIČNI BROJ: M-83/18

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA NA MIKROSTRUKTURNE KARAKTERISTIKE SINTERIRANE  
DENTALNE TITAN-CIRKONIJ LEGURE

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 16.07.2021.

(vlastoručni potpis)

*Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.*

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet  
Aleja narodnih heroja 3; p.p.1; HR - 44103 Sisak  
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381  
faks: +385(0)44 533378  
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

## SAŽETAK

### UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA NA MIKROSTRUKTURNE KARAKTERISTIKE SINTERIRANE DENTALNE TITAN-CIRKONIJ LEGURE

Titan i legure titana pokazuju jedinstvenu kombinaciju čvrstoće i biokompatibilnosti, što omogućuje njihovu upotrebu u medicini i objašnjava njihovu široku upotrebu kao implantacijski materijali u posljednjih 50 godina. Jedna od prednosti titana je sposobnost vezivanja za kost i urastanje u implantat dok zacjeljuje. Materijal je također poznat po svojoj trajnosti tako da implantat može trajati godinama - ili čak trajno. S obzirom da titan ima visoku cijenu razvijaju se i koriste nove ekonomičnije legure.

Stoga je u okviru ovog rada cilj metalurgijom praha proizvesti leguru titana s dodatkom 20 at.% cirkonija za dentalnu primjenu. Pri tome će se odgovarajućim metodama analizirati utjecaj procesnih parametara (tlaka kompaktiranja, temperature i vremena sinteriranja) na mikrostrukturne značajke sinterirane legure.

Iz dobivenih rezultata se može vidjeti da se primjenom metalurgije praha može proizvesti titan - cirkonij legura sa svojstvima povoljnima za dentalnu medicinu, s time da bi se veća pažnja trebala obratiti na vrijeme miješanja polaznih prahova.

Ključne riječi: titan, legure titana, cirkonij, metalurgija praha, mikrostruktura, tvrdoća

## ABSTRACT

### EFFECT OF PROCESSING PARAMETERS ON THE MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SINTERED DENTAL TITANIUM-ZIRCONIUM ALLOY

Titanium and titanium alloys show a unique combination of strength and biocompatibility, which allows their use in medicine and explains their wide use as implant materials in the last 50 years. One of the advantages of titanium is its ability to bind to bone and grow into the implant as it heals. The material is also known for its durability so the implant can last for years - or even permanently. Since titanium has a high price, new, more economical alloys are being developed and used.

Therefore, the aim of this work is to produce titanium alloy with the addition of 20 at.% zirconium for dental use by powder metallurgy. The influence of process parameters (compaction pressure, temperature and sintering time) on the microstructural characteristics of the sintered alloy will be analyzed by appropriate methods.

From the obtained results it can be seen that the application of powder metallurgy can produce titanium - zirconium alloys with properties favorable for dental medicine, with more attention should be paid to the time of mixing the starting powders.

Keywords: titanium, titanium alloys, zirconium, powder metallurgy, microstructure, hardness

## POPIS SLIKA

- Slika 1. Titan [7]
- Slika 2. Ilmenit [8]
- Slika 3. Rutil [9]
- Slika 4. Raspodjela globalnih ležišta titanovog oksida, 2017. [10]
- Slika 5. Elementarne ćelije  $\alpha$  titana, hcp (lijevo) i  $\beta$  titana, bcc (desno) [6]
- Slika 6. Utjecaj legirnih elemenata na fazne dijagrame Ti legura (shematski) [6]
- Slika 7. Fazni dijagram Ti-Zr [18]
- Slika 8. Dentalni implantati [21]
- Slika 9. Postupak prešanja [23]
- Slika 10. Protočna peć za sinteriranje [24]
- Slika 11. Kuglični mlin
- Slika 12. Hidraulična preša (lijevo) i kalup napunjen prahom (desno)
- Slika 13. Otpresci Ti-20Zr legure
- Slika 14. Tijek postupka sinteriranja
- Slika 15. Ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja
- Slika 16. Uređaj za brušenje i poliranje
- Slika 17. Polirani uzorci
- Slika 18. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 s digitalnom kamerom
- Slika 19. Scanning elektronski mikroskop Tescan Vega TS 5136 MM s EDS detektorom Bruker
- Slika 20. Vickers metoda određivanja tvrdoće [30]
- Slika 21. Tvrdomjer Leica VHMT
- Slika 22. Ovisnost gustoće otpreska o primijenjenom tlaku prešanja
- Slika 23. Usporedba gustoće prije i nakon sinteriranja
- Slika 24. Ovisnost sinterirane gustoće o temperaturi sinteriranja
- Slika 25. Ovisnost sinterirane gustoće o vremenu sinteriranja
- Slika 26. Promjena visine uzoraka uslijed sinteriranja
- Slika 27. Promjena promjera uzoraka uslijed sinteriranja
- Slika 28. Ovisnost koeficijenta zgušnjavanja o tlaku prešanja
- Slika 29. Ovisnost koeficijenta zgušnjavanja o temperaturi sinteriranja
- Slika 30. Ovisnost promjene volumena o temperaturi sinteriranja
- Slika 31. Ovisnost promjene volumena o vremenu sinteriranja
- Slika 32. Poroznost sinteriranih uzoraka
- Slika 33. Ovisnost udjela poroznosti o tlaku prešanja
- Slika 34. Mikrostruktura sinteriranih uzoraka
- Slika 35. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 1
- Slika 36. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 2
- Slika 37. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 3
- Slika 38. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 4
- Slika 39. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 5
- Slika 40. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 6
- Slika 41. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 7
- Slika 42. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 8
- Slika 43. Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja
- Slika 44. Ovisnost mikrotvrdoće o sinteriranoj gustoći
- Slika 45. Ovisnost tvrdoće o vremenu sinteriranja

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Karakteristike polaznih prahova

Tablica 2. Parametri prešanja i sinteriranja

Tablica 3. Masa i dimenzije otpresaka

Tablica 4. Vrijednosti gustoće otpresaka

Tablica 5. Masa sinteriranih uzoraka i njihove dimenzije

Tablica 6. Vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka

Tablica 7. Koeficijent zgušnjavanja te promjene volumena i mase sinteriranih uzoraka

Tablica 8. Udjeli poroznosti u sinteriranim uzorcima

Tablica 9. Kemijski sastav  $\alpha$  i  $\beta$  faze u uzorcima nakon sinteriranja

Tablica 10. Mikrotvrdoća (HV2) sinteriranih uzoraka



## Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Teorijski dio .....	2
2.1. Povijest i rezerve titana.....	2
2.2. Dobivanje i svojstva titana.....	3
2.3. Legiranje titana i fazni dijagram Ti-Zr .....	5
2.4. Dentalni implatati .....	6
2.4.1. Materijali za dentalne implantate i biokompatibilnost .....	7
2.4.2. Poroznost .....	8
2.5. Metalurgija praha .....	8
2.5.1. Prešanje praha .....	9
2.5.2. Sinteriranje.....	10
2.5.3. Metalurgija praha titana.....	11
3. Eksperimentalni dio.....	13
3.1. Polazne sirovine .....	13
3.2. Vaganje prahova.....	13
3.3. Umiješavanje prahova .....	13
3.4. Kompaktiranje prahova .....	14
3.5. Sinteriranje .....	15
3.6. Mjerenje gustoće .....	16
3.7. Metalografska priprema uzoraka.....	17
3.8. Svjetlosna mikroskopija .....	19
3.9. Scanning elektronska mikroskopija s energijsko-disperzijskom spektrometrijom....	20
3.9.1. Scanning elektronska mikroskopija (SEM).....	20
3.9.2. Energijsko – disperzijska spektrometrija (EDS).....	21
3.10. Određivanje mikrotvrdoće metodom po Vickersu .....	22
4. Rezultati i rasprava.....	24
4.1. Dimenzije i masa otpresaka .....	24
4.2. Gustoća otpresaka .....	24
4.3. Gustoća i promjene dimenzija sinteriranih uzoraka.....	25
4.4. Poroznost sinteriranih uzoraka.....	32
4.5. Analiza mikrostrukture .....	34
4.6. Analiza kemijskog sastava.....	39
4.7. Određivanje mikrotvrdoće .....	48
5. Zaključak .....	50
6. Literatura.....	51
Životopis .....	53

## 1. Uvod

S obzirom na to da se ljudski životni vijek produžava, raste i potreba za biomaterijalima koji u određenim medicinskim indikacijama mogu poboljšati kvalitetu života i/ili ga produžiti. Stoga su biomaterijali, odnosno njihov razvoj, s istraživačkog gledišta sve važnija tema [1].

Titan se počeo primjenjivati 1940-tih godina u vojnoj, svemirskoj i zrakoplovnoj industriji i to kao konstrukcijski materijal, a dvadesetak godina kasnije kao implantni materijal u biomedicini. Do tada su najviše korišteni biomedicinski implantni materijali bili nehrđajući čelik AISI 316L i legure na bazi kobalt-kroma. Zbog štetnog djelovanja nekih elemenata, poput nikla, kobalta i kroma, u njihovom kemijskom sastavu sve više je komercijalno čisti titan (CP Ti) ulazio u biomedicinsku primjenu. Međutim, CP Ti nije imao zadovoljavajuća mehanička i tribološka svojstva te su mu se u svrhu poboljšanja svojstava dodavali određeni legirni elementi. Tako je nastala legura Ti-6Al-4V koja se, zbog toga što posjeduje visoku čvrstoću, modul elastičnosti niži od CP Ti, visoku otpornost na koroziju, i danas još uvijek najviše primjenjuje od svih legura na bazi titana. Primjenu nalazi u proizvodnji proteza koljena i kuka, dentalnih implantata te ostalih dentalnih aplikacija poput žičanih fiksatora i vijaka. Kasnija znanstvena istraživanja su pokazala da aluminij i vanadij djeluju toksično na ljudski organizam te su se stoga počele istraživati titanske legure novih kemijskih sastava bez toksičnih elemenata. One trebaju biti biokompatibilne, s nižim modulom elastičnosti, oblikovljive, korozijski postojane itd. Novija istraživanja su pokazala te zahtjeve mogu ispuniti titanske legure u čijoj mikrostrukturi prevladava beta faza ( $\beta$  Ti), a koja se postiže dodatkom niobija, cirkonija, molibdena [2].

Razlog zbog kojeg titanske legure nemaju širu primjenu leži u poteškoćama pri lijevanju izradaka, ali i visokoj cijeni konačnih proizvoda. Naime, titan je kao početna sirovina vrlo skup zahvaljujući složenom i skupom procesu proizvodnje. U tom smislu, proizvodnja titanskih legura te konačnih proizvoda tehnologijom metalurgije praha pokazala se uspješnom alternativom [3,4,5].

Istraživanje u okviru ovog diplomskog rada ima za cilj metalurgijom praha proizvesti leguru titana s dodatkom 20 at.% cirkonija za dentalnu primjenu. Pri tome će se odgovarajućim metodama analizirati utjecaj procesnih parametara (tlaka kompaktiranja, temperature i vremena sinteriranja) na mikrostrukturne značajke sinterirane legure.

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Povijest i rezerve titana

William Gregor, britanski velečasni, mineralog i kemičar otkrio je titan 1791. godine, slika 1. Ispitao je magnetski pijesak iz lokalne rijeke Helford u dolini Menachan u Cornwallu u Engleskoj i izolirao "crni pijesak", danas poznat kao "ilmenit", slika 2. Uklanjanjem željeza magnetom i obradom pijeska klorovodičnom kiselinom stvorio je nečisti oksid novog elementa. Nazvao ga je "Mechanite", prema mjestu pronalaska. Četiri godine kasnije, berlinski kemičar Martin Heinrich Klaproth neovisno je izolirao titanov oksid iz mađarskog minerala, danas poznatog kao "rutil", slika 3. Grčka mitologija dala mu je novo ime prema djeci Uranosa i Geje, titani [6].



Slika 1. Titan [7]



Slika 2. Ilmenit [8]



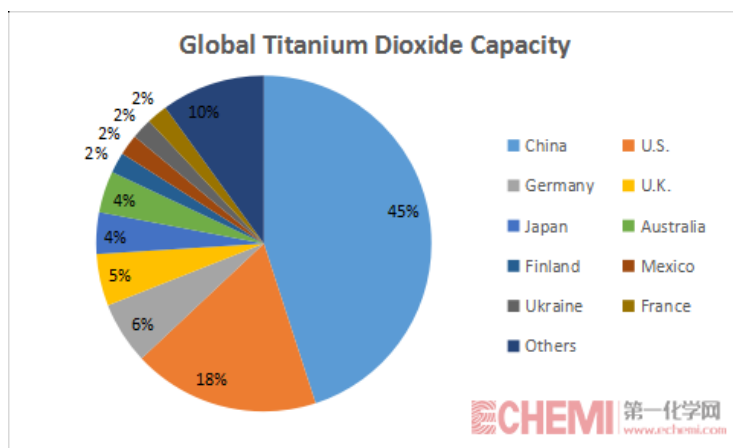
Slika 3. Rutil [9]

Prošlo je više od 100 godina prije nego što je Matthew Albert Hunter s Politehničkog instituta Rensselaer u Troyu, New York, uspio izolirati metal 1910. zagrijavanjem titan-tetraklorida ( $\text{TiCl}_4$ ) s natrijem u čeličnoj bombi. Konačno, Wilhelm Justin Kroll iz Luksemburga prepoznat je kao otac industrije titana jer je 1932. g. proizveo značajne količine

titana kombinirajući  $\text{TiCl}_4$  s kalcijem. Danas je ovo još uvijek najčešće korištena metoda i poznata je kao "Kroll postupak".

Poteškoće u proizvodnji titana čine ga skupim metalom. I danas se proizvodi samo u šaržnom postupku i ne postoji kontinuirani postupak kao za ostale strukturne metale.

Rezerve titana su ogromne; današnje procjene pretpostavljaju svjetsku rezervu od 650 milijardi tona titanovog oksida. Nažalost, rijetko se nalazi u visokim koncentracijama, a nikad u čistom stanju. Slika 4. prikazuje pregled globalne raspodjele ležišta [6].



Slika 4. Raspodjela globalnih ležišta titanovog oksida, 2017. [6]

Iz slike 4 je jasno da Kina još uvijek ima najveće kapacitete na svjetskom tržištu. Naime, Kina je 2017. godine imala 45% svjetskih rezervi titanovog dioksida. S obzirom na to da azijsko tržište  $\text{TiO}_2$  ima ključnu ulogu na svjetskom tržištu, a kinesko tržište je ključno u Aziji, Kina ima vrlo važnu ulogu na svjetskom tržištu titanovog dioksida [10].

Titan se obično javlja u mineralnom pijesku koji sadrži ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ), koji se nalazi u planinama Ilmen u Rusiji ili rutil ( $\text{TiO}_2$ ), iz pijeska na plaži u Australiji, Indiji i Meksiku. Titan dioksid vrlo je svestrani bijeli pigment koji se koristi u bojama, papiru i plastici i troši većinu svjetske proizvodnje. Pored Rusije, Australije, Indije i Meksika, izvediva nalazišta minerala uključuju nalazišta u Sjedinjenim Državama, Kanadi, Južnoj Africi, Sjevernoj Americi, Ukrajini, Norveškoj i Maleziji [6].

## 2.2. Dobivanje i svojstva titana

Za dobivanje titana koriste se uglavnom četiri postupka:

- redukcija titanovog tetraklorida ( $\text{TiCl}_4$ ) s magnezijem (Mg) ili natrijem (Na), tj. Krollov postupak: kisik se uklanja iz titanovog tetraklorida postupkom destilacije, čime se dobiva titanov tetraklorid u tekućem obliku. Zatim se u njega dodaje tekući magnezij ili natrij, a krajnji rezultat je metalna spužva. Ova spužva od titana se drobi, a zatim stavlja u vakuumsku lučnu peć u kojoj se tali, ali se, za razliku od ostalih metala, ne lijeva, jer se u vakuumu skruti. Titanski ingot proizveden tijekom Krollovog postupka može težiti više od 5000 kilograma.

- Redukcija titanovog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) s kalcijem (Ca) ili kalcijevim hidridom ( $\text{CaH}_2$ ): redukcija ide preko nižeg oksida,  $\text{TiO}$ , koji je jako stabilan, a Ca i  $\text{CaH}_2$  imaju veći afinitet prema kisiku od titana. Produkt je sitnozrnati titanov prah.

- Elektroliza: dobije se krupno kristalni talog titana,
- Toplinska disocijacija halogenida titana; dobivaju se krupnozrnati ili sitnozrnati štapovi titana.

Da bih se moglo koristiti za dobivanje titana, rude titana (najčešće rutil i ilmenit) moraju se obogatiti tako da dobiveni koncentracije sadrže do 65%  $\text{TiO}_2$  (ilmenitni) ili čak 96%  $\text{TiO}_2$  (rutilni). Iz ovih se koncentrata dalje proizvode se titanov tetraklorid i titanov dioksid iz koji se dobiva čisti titan [11].

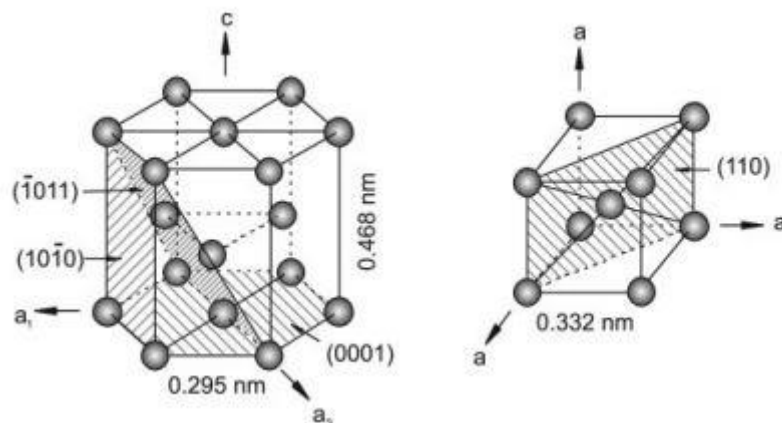
Titan je metal srebrno-bijele boje. Prednosti u odnosu na druge metale su:

- mala gustoća,
- velika tvrdoća i čvrstoća,
- dobra kovkost,
- biokompatibilnost.

Međutim, titan ima i nedostatke, poput: visoke temperature taljenja, velike reaktivnosti u rastaljenom stanju zbog čega se legira odnosno dodaju mu se drugi elementi u svrhu nastanka legura koje će biti prikladne za određenu dentalnu primjenu [12].

Zbog velikog afiniteta prema kisiku, na površini titana se oksidacijom stvara vrlo tanki (1-5 nm) pasivni oksidni sloj koji ga štiti od daljnje oksidacije. Upravo je ovaj sloj zaslužan za biokompatibilnost titana zbog znatno manje reaktivnosti od čistog titana. Međutim, afinitet titana prema kisiku raste s povišenjem temperature, pri čemu dolazi do porasta debljine sloja oksida, a ta sklonost prema oksidaciji je naročito izražena na temperaturama višim od 500 °C. Zbog toga kisik, vodik i dušik mogu vrlo lako difundirati u kristalnu rešetku titana uzrokujući njegovu krhkost. Sve to ima veliki negativni utjecaj na proizvodni postupak titanskih materijala i njihovu toplinsko-mehaničku obradu. Zbog toga je pri proizvodnji titanskih materijala lijevanjem, ali i metalurgijom praha, neophodna zaštitna atmosfera (vakuum i/ili inertni plin - najčešće argon) [2].

Titan može egzistirati u različitim kristalnim strukturama. Međutim, svaka modifikacija stabilna je samo u određenom temperaturnom intervalu. Čisti titan, kao i većina legura titana, kristalizira na niskim temperaturama (< 882 °C) u heksagonskoj gusto složenoj kristalnoj strukturi (eng. hcp), poznatoj kao  $\alpha$  faza titana. Pri visokim temperaturama (>882 °C), sve do temperature taljenja (1668 °C), stabilna je kubična volumno-centrirana kristalna struktura (eng. bcc) poznata kao  $\beta$  faza titana. Elementarne ćelije  $\alpha$  i  $\beta$  faze s istaknutim smjerovima i ravninama koje su najgušće zaposjednute atomima prikazane su na slici 5 [6].



Slika 5. Elementarne ćelije  $\alpha$  titana, hcp (lijevo) i  $\beta$  titana, bcc (desno) [6]

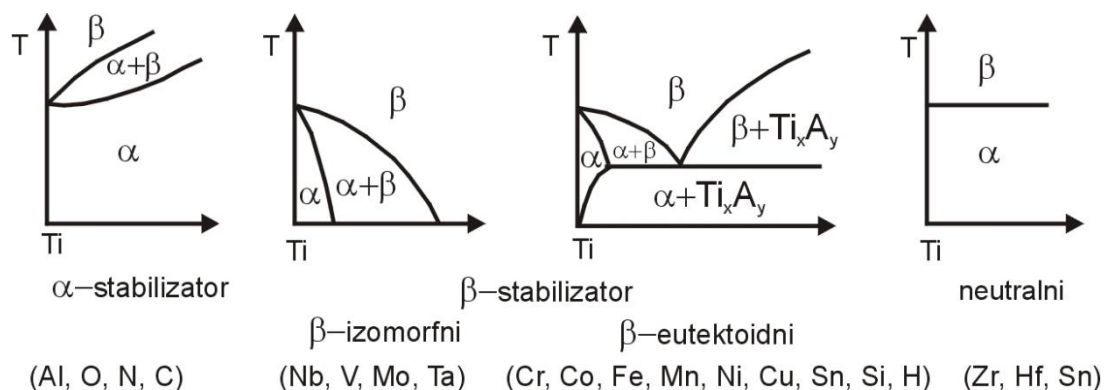
Postojanje dviju različitih kristalnih struktura su od središnjeg značaja jer su osnova za veliku raznolikost svojstava koja se postižu u titanskim legurama [6].

Legure koje sadrže titan poznate su po visokoj čvrstoći, maloj težini i izuzetnoj otpornosti na koroziju. Iako je jak kao čelik, titan je oko 40% lakši. Uz otpornost na kavitaciju (brze promjene tlaka, koje uzrokuju udarne valove, koje vremenom mogu oslabiti ili oštetiti metal) i erozije, čini ga ključnim konstrukcijskim metalom za zrakoplovne primjene. Titan je također otporan na koroziju uzrokovanu vodom i drugim korozivnim medijima. Taj otpor rezultat je postojanja tankog sloja titanovog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) koji se formira na njegovoj površini. Titan ima nizak modul elastičnosti (108 GPa). To znači da je vrlo fleksibilan i da se nakon savijanja može vratiti u svoj izvorni oblik. Memorijske legure (legure koje se mogu deformirati kada su hladne, ali će se vratiti u svoj izvorni oblik kada se zagrijevaju) važne su za mnoge moderne primjene, a najpoznatiji primjer je legura nitinol. Titan nije magnetičan, ali je biokompatibilan (netoksičan, nealergenski), što je dovelo do njegove sve veće upotrebe u medicinskom području [13].

### 2.3. Legiranje titana i fazni dijagram Ti-Zr

Što se tiče fizičke metalurgije titana, on je alotropni element s kristalnom strukturom koja se mijenja u blizini  $882\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1155\text{ K}$ ), od heksagonske gusto složene strukture (hcp,  $\alpha$  faza) do kubične volumno-centrirane strukture (bcc,  $\beta$  faza). Ovisno o kemijskom sastavu, toplinskoj obradi i mehaničkoj obradi (npr. valjanje ili kovanje), moguće je dobiti smjesu  $\alpha$  i  $\beta$  faza, ali i da precipitiraju metastabilne faze, poput martenzitne ( $\alpha'$  i  $\alpha''$ ) i  $\omega$  faze. Kao rezultat, na mehanička svojstva izravno utječu volumni udio i morfologija ovih faza jer je svojstvima moguće manipulirati odgovarajućim termo-mehaničkim obradama [14].

Ovisno o njihovom utjecaju na temperaturu prijelaza, legirni elementi titana klasificiraju se kao: neutralni,  $\alpha$ -stabilizatori odnosno elementi koji stabiliziraju alfa fazu ili  $\beta$ -stabilizatori, tj. elementi koji stabiliziraju beta fazu (slika 6). Stabilizatori alfa faze proširuju alfa fazno polje na više temperature, dok stabilizatori beta faze spuštaju fazno polje na niže temperature. Neutralni elementi imaju samo blagi utjecaj na temperaturu prijelaza [6].

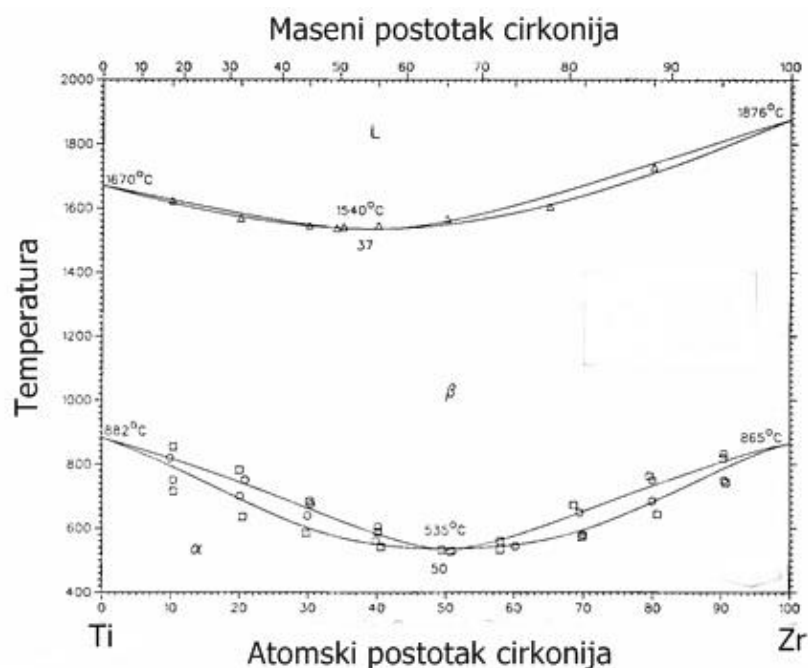


Slika 6. Utjecaj legirnih elemenata na fazne dijagrame Ti legura (shematski) [6]

Budući da je titan prijelazni element IVB grupe periodnog sustava, može stvarati čvrste otopine s brojim elementima. S biomedicinskog gledišta, cirkoniju (Zr) kao legirnom

elementu u legurama na bazi titana posvećuje se posebna pažnja, jer pripada istoj skupini periodnog sustava kao i titan te ima slična kemijska svojstva. U čvrstoj otopini, cirkonij je potpuno topljiv u obje alotropne faze titana, te snižava temperaturu početka stvaranja martenzita ( $M_s$ ) kao i temperaturu taljenja legure. Nadalje, cirkonij može poboljšati mehaničku čvrstoću, otpornost na koroziju i biokompatibilnost titanskih legura, a koji su presudni čimbenici u biomedicinskoj primjeni. Pored toga, veličina atomskog radijusa je slična veličini atomskog radijusa titana što pomaže minimizirati učinak očvršćavanja otopine. Dodatkom cirkonija titanu se snižava temperatura taljenja, što smanjuje reaktivnost titana s kisikom [14-17]. To su sve pozitivni razlozi zbog koji je u ovom radu cirkonij izabran kao element za legiranje titana.

Fazni dijagram titan-cirkonij prikazan je na slici 7.



Slika 7. Fazni dijagram Ti-Zr [18]

Na prikazanom faznom dijagramu (slika 7) uočava se neprekinuto područje  $\beta$  čvrste otopine, koje ukazuje na potpunu topljivost cirkonija u  $\alpha$ , odnosno  $\beta$  titanu, zavisno o temperaturi te tako nastaju čvrste otopine  $\alpha(\text{Ti,Zr})$  odnosno  $\beta(\text{Ti,Zr})$ . Nadalje, na dijagramu se uočava da se temperatura  $\alpha/\beta$  faznog prijelaza snižava kako raste udio cirkonija sve do oko 70% Zr kada je temperatura snižena na oko 600 °C. Ukoliko se udio cirkonija dalje povećava temperatura  $\alpha/\beta$  faznog prijelaza se povećava tako da za maksimalni udio cirkonija iznosi 863 °C. Iz prikazanog proizlazi da cirkonij može stabilizirati i alfa i beta fazu, ovisno o njegovom udjelu. Dakle, cirkonij je neutralni element sličnih kemijskih svojstava titanu, tako da s njim može vrlo lako stvarati čvrste otopine [18].

#### 2.4. Dentalni implantati

U današnje vrijeme dentalni implantati su idealno rješenje za nedostatak zuba, jer se smatraju najboljom alternativom nakon prirodnih zuba. Međutim, usprkos najnovijim



dostignućima u dentalnoj medicini, implantiranjem se u velikoj mjeri ne postiže oseointegracija odnosno srašćivanje implantata s kosti. Razlozi za to su komplikacije na međupovršini kost-implantat, poput pojave mikroelemenata i koncentracije naprezanja na površini kosti i implantata itd. Slaba primarna stabilnost jedan je od glavnih uzroka koji doprinose nedostacima implantata. Stoga visoka primarna stabilnost osigurava visoku otpornost implantata na mikroelemente, što je vrlo važno za uspješnu oseointegraciju. Čimbenici koji utječu na primarnu stabilnost su: gustoća kostiju, vrsta površine i korištena kirurška tehnika. Kada se postavi implantat, primarna stabilnost ovisit će prije svega o količini i kvaliteti kortikalne i trabekularne kosti dostupne za fiksiranje implantata. Gustoća kostiju je, među ostalim, najsrodniji čimbenik utjecaja primarne stabilnosti [19].

Postoje tri skupine dentalnih implantata: oseointegrirani, mini-implantati za ortodontske fiksatore i zigomatični tj. oni koji se ugrađuju u jagodičnu (zigomatičnu) kost. Svaka od ove tri skupine zahtjeva različita mehanička svojstva, a mora biti napravljena od CP titana ili legura na bazi titana. U prošlosti su oseointegrirani implantati bili u različitim oblicima, kao što su npr.: oštrice, igle, diskovi, vijci i cilindri. Današnji najčešće korišteni dentalni implantati imaju oblik vijka, a izrađeni su od CP titana ili legure Ti-6Al-4V (slika 8) [20].



Slika 8. Dentalni implantati [21]

#### 2.4.1. Materijali za dentalne implantate i biokompatibilnost

Prvi dentalni implantati bili su izrađeni od plemenitih metala, kao što su: zlato, platina, iridij i paladij. Međutim, zbog njihove visoke cijene počeli su se istraživati drugi materijali. Nehrđajući čelik je prva legura koja se uspješno koristila kao implantat, a 1932. godine razvijena je i legura na bazi kobalta pod nazivom Vitallium.

Legure na bazi titana su danas za općenitu biomedicinsku primjenu, pa tako i za dentalnu, najatraktivniji metalni materijali. Koriste se za dentalne krunice i mostove, umjetne zglobove kuka i koljena, vijke za fiksiranje prijeloma, proteze srčanih zalistaka, elektrostimulatore srca itd. Legura Ti-6Al-4V već je dugo glavna biomedicinska legura titana. Međutim, u slučaju trajne primjene implantata od ove legure dolazi do toksičnog učinka, koji proizlazi iz oslobođenog vanadija i aluminija u ljudski organizam dovodeći do raznih bolesti, poput alergija, demencije itd. Iz tog se razloga sve više razvijaju nove legure bez vanadija i aluminija koje uključuju netoksične elemente npr: Ti-13Nb-Zr i Ti-12Mo-6Zr [19,20].



Najvažnije svojstvo materijala koji se koriste za izradu implantata je biokompatibilnost. To je sposobnost materijala da se u organizmu ponaša biološki inertno. Biokompatibilni materijali moraju ispunjavati određene zahtjeve, kao što su:

- ne smiju iritirati oralna i druga tkiva
- ne smiju biti toksični niti za pacijente niti za terapeute niti tehničare
- ne smiju uzrokovati alergijske reakcije
- ne smiju biti kancerogeni [12].

Naime, ljudsko tijelo je složeni elektrokemijski sustav sastavljen od agresivnog korozivnog medija za implantate. To znači da tjelesni fluidi sadrže različite vrste korozivnih supstanci kojima su implantati izloženi. U idealnom slučaju, biomedicinski implantati moraju biti vrlo bezopasni, odnosno ne smiju uzrokovati upalne ili alergijske reakcije u ljudskom tijelu. Stoga je razumijevanje izravnih učinaka pojedinog legirnog elementa od primarne važnosti jer uslijed trošenja i korozije implantata može doći do lokalne ili čak sustavne toksičnosti, upale i imunološkog odgovora. Istraživanja su pokazala da se biokompatibilnim elementima mogu smatrati: titan, bor, magnezij, cirkonij, silicij, fosfor, kalcij, stroncij, niobij, molibden, paladij, indij, antimon, tantal, platina i zlato, a da su elementi štetni za ljudsko zdravlje: berilij, aluminij, vanadij, krom, mangan, željezo, kobalt, nikal, bakar, cink i srebro [1].

#### 2.4.2. Poroznost

Ključnu ulogu u integraciju implantata s kosti ima njegova poroznost. Naime, urastanje kosti u poroznu površinu implantata dovodi do snažnog povezivanja okolnog koštanog tkiva s implantatom, što rezultira poboljšanom biomehaničkom kompatibilnošću i velikom otpornošću na zamor. Za što bolju oseointegraciju, veličina pora treba biti između 100 i 200  $\mu\text{m}$ .

Porozne legure na bazi titana mogu pružiti odgovarajuće makro / mikro pore koje omogućavaju urastanje kostiju, vaskularizaciju i protok hranjivih sastojaka i metaboličkog otpada. Istraživanja pokazuju da uvođenje porozne (zatvorene ili otvorene stanične poroznosti) strukture u guste materijale može omogućiti ne samo relativno visoku čvrstoću i veću plastičnost već i niži modul elastičnosti. Brojni istraživači zaključili su da se porozni matriks može koristiti kao implantat ako ispunjava sljedeće zahtjeve:

- Međusobno povezana porozna struktura, kako bi osigurala potreban prostor za rast i vaskularizaciju stanica i transport tjelesne tekućine.
- Visoka poroznost (> 50 %) i optimalna veličina makro pora u rasponu od približno 300–400  $\mu\text{m}$  ili 200–500  $\mu\text{m}$  za vezivanje, diferencijaciju i rast osteoblasta i vaskularizaciju.
- Modul elastičnosti i tlačna čvrstoća ljudskih kostiju kreću se od 0,01 do 30 GPa, odnosno 0,2 do 200 MPa. Porozni implantati nisu nosivi elementi te stoga ne moraju biti jaki poput legura za vijke ili pločice.
- Legure sastavljene od netoksičnih i nealergijskih elemenata.

Jedna od mogućih tehnologija proizvodnje poroznih legura titana je metalurgija praha [1].

#### 2.5. Metalurgija praha

Metalurgija praha je mlada, ali izuzetno važna grana moderne tehnologije, koja se tiče proizvodnje metalnih prahova i raznih proizvoda izrađenih od njih. Bit metalurgije praha je

sljedeća: smjesa, sastavljena od posebno odabranih i pripremljenih prahova, kompaktira se u matricama pod određenim tlakom. Dobiveni polugotov predmet (otpresak) ima čvrstoću koja, iako nedovoljna za upotrebu predmeta, omogućuje transport do sljedeće tehnološke operacije. Konačna mehanička čvrstoća materijala postiže se samo kao rezultat visokotemperaturne obrade - sinteriranja, koja se izvodi na temperaturi ispod temperature taljenja osnovnog metala u smjesi.

Razvoj metalurgije praha rezultat je njegovih velikih prednosti u odnosu na druge tehnologije, poput lijevanja. Postupak metalurgije praha pružio je praktično rješenje problema proizvodnje metala visokog tališta, koji su sada postali osnova za izradu materijala otpornih na toplinu i reznih alata ekstremno visoke tvrdoće. U industrijskim je razmjerima nemoguće rastaliti takve materijale i od njih proizvesti proizvode uobičajenim metodama, jer je teško odabrati oblogu peći koja se ne bi topila na visokim temperaturama (na primjer, talište volframa iznosi 3400 °C) ili materijal za izradu kalupa koji ne bi reagirao s rastaljenim metalom. Dakle, metalurgija praha omogućuje da se legure izrađuju od međusobno netopivih metala, koji se ne mogu rastaliti uobičajenim metodama. To je slučaj ako se tališta metala koji čine leguru vrlo razlikuju, na primjer volfram i bakar (3400 °C i 1083 °C), željezo i olovo (1535 °C i 327 °C) itd. Također je moguće je proizvesti materijale koji sadrže nemetalne kao i metalne komponente, kao i materijale i predmete koji se sastoje od dva ili nekoliko slojeva različitih metala. Jedna od zanimljivih primjena metalurgije praha je ugradnja nemetalnih komponenata u metalnu bazu, koja se ne može postići na drugi način. Posebna prednost je mogućnost dobivanja poroznih materijala s kontroliranom poroznošću, što je taljenjem i lijevanjem nemoguće postići.

Suvremena tehnologija nezamisliva je bez proizvoda metalurgije praha čija se različita područja primjene svake godine sve više šire. Suvremeni alati za rezanje izrađeni od tvrdih legura, dobiveni metalurgijom praha, izazvali su pravu revoluciju u procesima rezanja metala i u rudarstvu; naime, njihovom primjenom brzina obrade metala povećala se deset puta. U industriji se uspješno koriste različiti antifrikcijski materijali, kao i porozni ležajevi, filtri i mnogi drugi proizvodi. Metalurgija praha omogućuje izradu predmeta od najtežih metala (volfram, uran), ali i najlakših (berilij, porozni aluminij). Od metalnih prahova mogu se proizvoditi materijali sa širokim rasponom svojstava [12,22].

### 2.5.1. Prešanje praha

Prešanje praha je tehnološka operacija metalurgije praha kojom se prah kompaktira u odgovarajući geometrijski oblik. Prešanje se obično izvodi na sobnoj temperaturi. Proizvod prešanja je čvrsti dio koji se naziva zeleni komad.

Kompresibilnost prahova je mjera zgušnjavanja prahova, a ispituje se određivanjem gustoće komada isprešanog pod određenim tlakom. Gustoća komada se naziva „zelena gustoća“ (eng. green density). Osnovna zadaća postupka prešanja je povezivanje čestica praha u željeni oblik. Tlak prešanja mora biti dovoljan da bi se postigao čvrsti komad koji može izdržati izbacivanje iz kalupa. Ovim postupkom dolazi do deformacije čestica praha i uklanjanja poroziteta. Važnu ulogu ima i dobra konstrukcija kalupa koja osigurava željenu čvrstoću otpreska i točnost dimenzija.

Na početku proizvodnog postupka, kalup se popunjava česticama praha. Nakon toga se provodi prešanje odnosno putem žiga se primjenjuje odgovarajući tlak. Zatim dolazi do

rasterećenja povlačenjem žiga te izbacivanja zelenog komada/otpreska iz kalupa. To je shematski prikazano na slici 9 [23,24].



Slika 9. Postupak prešanja [23]

Sila pritiska u industrijskoj proizvodnji obično varira između 70 MPa i 800 MPa, a preše mogu biti mehaničke ili hidraulične. Povećanjem sile pritiska na prah povećava se gustoća otpreska, koja se može povećati i smanjenjem brzine djelovanja sile pritiska na prah u kalupu. Dijelovi koji se dobiju na ovakav način uglavnom su malih dimenzija [23,24].

#### 2.5.2. Sinteriranje

Sinteriranje je tehnološki postupak metalurgije praha kod kojeg se u kontroliranim uvjetima vremena i na temperaturi nižoj od temperature taljenja (obično između 70 % i 90 % od temperature taljenja) postiže konsolidacija praha i otpreska željenog kemijskog sastava.

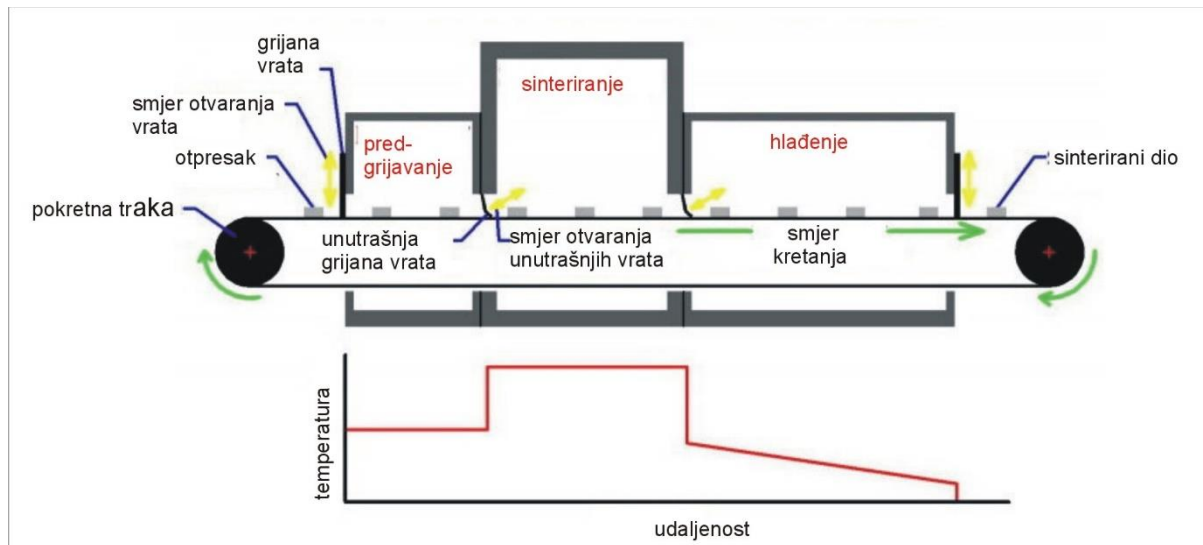
Sinteriranje predstavlja prijenos materijala izazvan toplinom, kroz masu praha ili poroznog kompakta, koji utječe na smanjenje specifične površine zbog povećanja kontakta između čestica, pora unutar volumena i promjene geometrije pora.

Primarne varijable koje definiraju postupak sinteriranja praha su: vrijeme, temperatura i atmosfera peći. Kontrolirana atmosfera je kritična tijekom sinteriranja. Svrha atmosfere pri sinteriranju je kontrolirati karbonizaciju materijala, spriječiti oksidaciju i ukloniti postojeće okside, spriječiti neželjene kemijske reakcije i pomoći u izgaranju aditiva. Uobičajene atmosfere koje se koriste su: vakuum, vodik, argon, vodik, helij, dušik.

Sinteriranje zelenog kompaktnog materijala odvija se u tri faze. Prvo se provodi predsinteriranje, kada se komad predgrijava na temperaturu nižu od temperature sinteriranja radi izgaranja aditiva. Ujedno počinju jačati veze unutar komada povećavajući njegovu cjelovitost za sljedeću fazu. U drugoj fazi temperatura se podiže na temperaturu sinteriranja i održava određeno vrijeme potrebno da se dogodi željena količina srašćivanja čestica. Nakon toga, u trećoj fazi, temperatura se spušta jer se tijekom ove faze sinterirani komad hladi. Hlađenje se najčešće provodi u peći u kontroliranoj atmosferi kako bi se spriječile neželjene kemijske reakcije između sinteriranog komada i okoline.

Za sinteriranje se koriste dvije vrste peći: šaržne i kontinuirane. U šaržnoj peći male količine komada se stavljaju u peć, podvrgavaju se cijelom procesu sinteriranja i vade iz peći.

Kontinuirane peći (slika 10) osiguravaju protočnu proizvodnju i imaju tri zone za tri faze proizvodnog procesa: predgrijavanje, sinteriranje i hlađenje. Pokretnom trakom peć se kontinuirano opskrbljuje otprescima. Vrata peći se mogu brzo otvoriti i zatvoriti da propuste otpreske, a istovremeno zadrže toplinu. Konzistentni proizvodi i visoke stope produktivnosti čine kontinuirane peći najčešćim izborom za sinteriranje. Iako serijske peći imaju nižu stopu produktivnosti i rjeđe se koriste, one pružaju veću kontrolu nad atmosferom [23,24].



Slika 10. Protočna peć za sinteriranje [24]

### 2.5.3. Metalurgija praha titana

Metalurgijom praha (P/M) mogu se jeftino proizvesti dijelovi od titana visokih performansi. U usporedbi s dijelovima proizvedenim uobičajenim postupcima, P/M dijelovi titana visokih performansi imaju brojne prednosti: izvrsna mehanička svojstva, proizvedeni gotovo konačni oblik (*near-net shape*), materijali pune gustoće, niske cijene, jednostavnost izrade dijelova složenih oblika, fine i jednolike mikrostrukture, bez unutarnjih defekata, teksture i segregacija, mala unutarnja naprezanja, izvrsna stabilnost dimenzija.

Dijelovi izrađeni od titanovih legura zbog svoje jedinstvene kombinacije visoke specifične čvrstoće i na sobnoj temperaturi i na umjereno povišenoj temperaturi, uz izvrsnu otpornost na koroziju idealni su za napredne zrakoplovne sustave. Unatoč ovim značajkama, upotreba legura titana u motorima i okvirima ograničena je troškovima. Ovdje dolazi do izražaja proizvodnja metalurgijom praha, jer se tako olakšava dobivanje dijelova složene geometrije uz nižu cijenu [25].

Općenito, metalurgija praha uključuje proizvodnju, preradu i konsolidaciju finih čestica kako bi se dobio čvrsti proizvod. Male, homogene čestice praha rezultiraju ujednačenom mikrostrukturom u konačnom proizvodu. Ako je konačni proizvod zadanog

oblika (*net shape*) dobiven primjenom vrućeg izostatičkog prešanja (HIP), može doći do nedostatka teksture, što u konačnici dovodi do jednakih svojstava u svim smjerovima.

Metalurgija praha titana općenito se dijeli na dva pristupa: elementarni pristup i predlegirani pristup. Kod elementarnog pristupa se kao polazne sirovine koriste mala pravilna zrna titana koja se obično odbacuju tijekom pretvorbe rude u ingote. Kako bi se postigao željeni kemijski sastav ovim zrnima se dodaje master legura u prahu. Smjesa se zatim kompaktira hladna, pod tlakom do 420 MPa te se postižu gustoće do 85-90 % teorijske. Taj se postupak može izvesti ili izostatički ili s relativno jednostavnim mehaničkim prešama. Zatim se "zeleni" komad sinterira kako bi mu se povećala gustoća na 95-99,8 % teorijske gustoće i homogenizirao kemijski sastav.

Hladno izostatičko prešanje često se naziva CIP (*cold isostatic pressing*). Daljnje povećanje gustoće može se postići vrućim izostatičkim prešanjem proizvoda HIP (*hot isostatic pressing*), što također općenito poboljšava mehanička svojstva proizvoda. Kombinirani hladni / vrući izostatički postupak prešanja naziva se CHIP, a njime se pomoću elastomernih kalupa mogu proizvesti izuzetno složeni dijelovi, što je vrlo teško postići postupcima kovanja. Međutim, pri primjeni dijelova izrađenih ovom tehnikom u kritičnim komponentama, poput rotirajućih dijelova, gdje je ponašanje materijala u uvjetima zamora vrlo važno, treba se pristupiti vrlo oprezno [25].

Titan proizveden metalurgijom praha možemo podijeliti u kategorije: laserskog oblikovanja, oblikovanja ubrizgavanjem praha, prskanja, oblikovanje na gotovo konačni oblik (miješani elementarni i predlegirani), kompoziti s metalnom matricom i daleko od ravnotežne obrade (brzo skrućivanje, mehaničko legiranje i taloženje u parnoj fazi). Uz dostupnost cjenovno prihvatljivih prahova i napredak u tehnikama izrade, oblikovanje ubrizgavanjem praha i miješanje elementarnih prahova trebali bi postići značajan rast.

Atomizirani prahovi uglavnom su predlegirani i sferični, dok su hidrid-dehidridni prahovi također predlegirani ali i uglasti, a spužvasti, koji su nusproizvod proizvodnje spužvastog titana, sadrže ostatke soli koja sprječava postizanje pune gustoće i negativno utječe na zavarljivost. Tu je i nova vrsta praha proizvedena postupkom reverzne elektrolize.

Oblikovanje ubrizgavanjem metalnog praha temelji se na injekcijskom oblikovanju plastike, procesu razvijenom za duge serije malih (obično ispod 400 g) složenih dijelova na isplativ način. Povećavanjem sadržaja metalnih (ili keramičkih) čestica, proces se razvio u postupak za proizvodnju metalnih, intermetalnih ili keramičkih komponenata velike gustoće.

Oblikovanje raspršivanjem može uključivati rastaljeni metal ili čvrsti prah. Zbog vrlo visoke reaktivnosti izazovi povezani s raspršivanjem rastopljenog metalnog titana prilično su veliki. Međutim, i oblikovanje raspršivanjem u inertnom okruženju kao i u reaktivnim uvjetima može se postići s odgovarajuće dizajniranom opremom. Segmentirani lončić s hladnim stjenkama, kombiniran s indukcijskim zagrijavanjem te indukcijski zagrijavana grafitna mlaznica koriste se za proizvodnju mlaza rastaljenog metala pogodnog i za proizvodnju praha atomizacijom i za oblikovanje raspršivanjem [25].

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Polazne sirovine

U ovom radu, kao polazne sirovine, korišteni su prahovi titana i cirkonija s karakteristikama navedenim u tablici 1. Pripremljeno je 8 uzoraka kemijskog sastava Ti-20Zr (at.%).

Tablica 1. Karakteristike polaznih prahova

Materijal	Čistoća praha, %	Veličina čestica, $\mu\text{m}$	Oblik čestica praha	Gustoća, $\text{g}/\text{cm}^3$
Ti prah	99,8	125-250	sferni	4,51
Zr prah	99,8	150	sferni	6,49

#### 3.2. Vaganje prahova

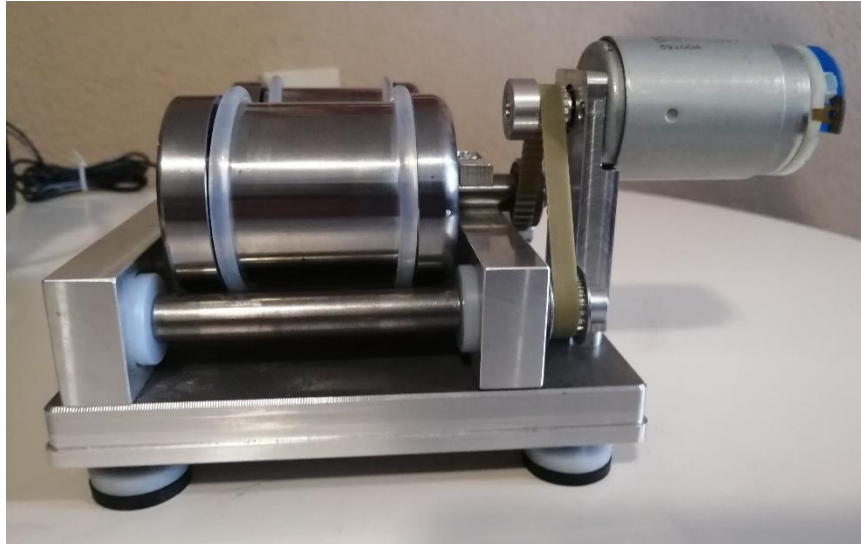
Za postizanje zadanog kemijskog sastava, 80 at.% titana i 20 at.% cirkonija, bilo je potrebno odvagati prahove titana i cirkonija. Za dobivanje mase jednog uzorka od približno 2,6 grama treba 1,8 grama praha titana. Stoga je on prvo izvagano, a iz točne mase je prema formuli:

$$m(\text{Zr}) = m(\text{Ti}) \cdot \frac{\text{at}\%(\text{Zr}) \cdot \text{Ar}(\text{Zr})}{\text{at}\%(\text{Ti}) \cdot \text{Ar}(\text{Ti})} \quad (1)$$

izračunata masa cirkonija koju je bilo potrebno izvagati. Ona iznosi 0,8 grama. Dakle, ukupna masa smjese prahova iznosila je 20,8 grama.

#### 3.3. Umiješavanje prahova

Nakon pripremljenih odvaga prahova titana i cirkonija provedeno je njihovo umiješavanje. Naime, umiješavanje je obavezni postupak koji se provodi prije kompaktiranja ukoliko se koristi više od jedne vrste praha. Svrha umiješavanja je postizanje homogene mase praha. U ovom eksperimentu umiješavanje prahova titana i cirkonija je provedeno u kugličnom mlinu (slika 11) u vremenu od 30 minuta na sobnoj temperaturi. Iz dobivene smjese izdvojeno je 8 uzoraka od kojih je svaki imao masu približno 2,5 grama.



Slika 11. Kuglični mlin

### 3.4. Kompaktiranje prahova

Kompaktiranje prahova je provedeno jednoosnim prešanjem na hidrauličnoj preši Eitel (slika 12). Na 4 uzorka je primijenjen tlak od 80 MPa, a na preostala 4 uzorka primijenjen je tlak od 160 MPa (tablica 2).



Slika 12. Hidraulična preša (lijevo) i kalup napunjen prahom (desno)



Dobiveni su otpresci u obliku diska (slika 13).



Slika 13. Otpresci Ti-20Zr legure

Dobiveni otpresci su izvagani ( $m_{ot}$ ) te su im izmjereni promjer  $d$  i visina  $h$  kako bi im se izračunala gustoća  $\rho_{ot}$  prema formuli:

$$\rho_{ot} = \frac{m_{ot}}{V_{ot}} = \frac{m_{ot}}{\frac{d^2}{4} \pi \cdot h} \quad (2)$$

### 3.5. Sinteriranje

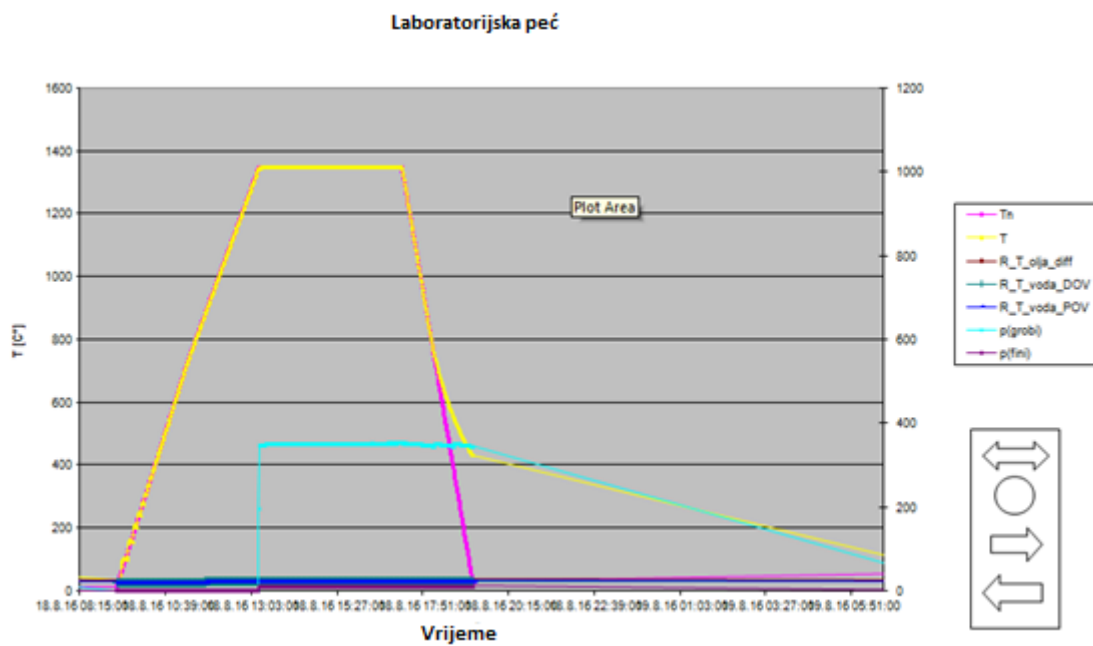
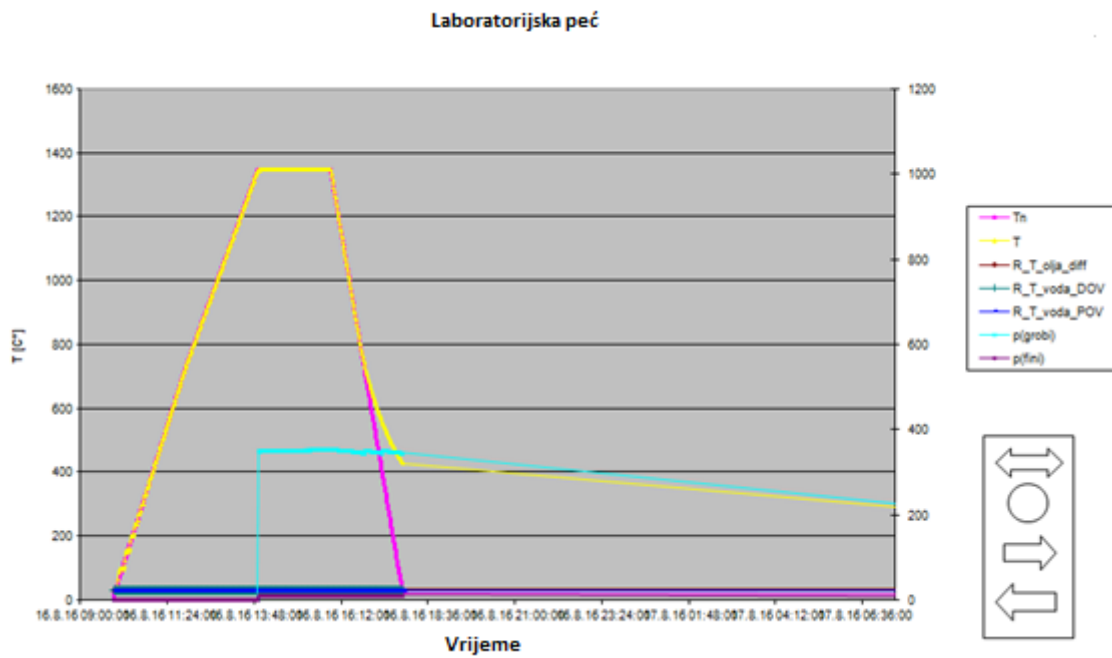
Sinteriranje uzoraka Ti-20Zr legure, nakon kompaktiranja, provedeno je u cijevnoj peći Balzers u atmosferi argona s parametrima navedenim u tablici 2.

Tablica 2. Parametri prešanja i sinteriranja

Red.br. uzorka	Tlak prešanja, MPa	Temperatura sinteriranja, °C	Vrijeme sinteriranja, h
1.	80	1100	2
2.	80	1350	2
3.	80	1100	4
4.	80	1350	4
5.	160	1100	2
6.	160	1350	2
7.	160	1100	4
8.	160	1350	4

Postupak sinteriranja je proveden u tri faze (slika 14): uzorci su prvo zagrijavani brzinom 10 °C/min do temperature sinteriranja; zatim su sinterirani na način da su 4 uzorka držana na konstantnoj temperaturi tijekom 2 sata, a preostala 4 tijekom 4 sata; na kraju su uzorci ohlađeni do sobne temperature u peći kako ne bi došlo do oksidacije na zraku.





Slika 14. Tijek postupka sinteriranja

### 3.6. Mjerenje gustoće

Gustoća je vrlo važno svojstvo koje ovisi o udjelima svake komponente. U tablici 1 navedene su vrijednosti gustoće pojedinih komponenata.

Vrijednost teorijske gustoće Ti-20Zr legure izračunata prema formuli:

$$\frac{1}{\rho(\text{Ti}_{80}\text{Zr}_{20})} = \frac{\text{at.}\%(\text{Ti})}{\rho(\text{Ti})} + \frac{\text{at.}\%(\text{Zr})}{\rho(\text{Zr})} \quad (3)$$

iznosi 4,83 g/cm<sup>3</sup>.

Gustoća sinteriranih uzoraka  $\rho_s$  je određena je iz mase sinteriranih uzoraka  $m_s$  i njihovih dimenzija prema formuli:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{m_s}{\frac{d^2}{4} \cdot \pi \cdot h} \quad (4)$$

Kako bi se odredilo zgušnjavanje uzoraka nakon sinteriranja izračunat im je koeficijent zgušnjavanja (denzifikacije)  $\Phi$ , prema formuli:

$$\Phi = \frac{\rho_s - \rho_{ot}}{\rho_t - \rho_{ot}} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdje je  $\rho_s$  gustoća sinteriranog uzorka,  $\rho_{ot}$  gustoća otpreska, a  $\rho_t$  teorijska gustoća.

Promjena volumena do koje dolazi tijekom sinteriranja izračunata je prema formuli:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{\Delta h}{h} + \frac{2\Delta r}{r} \quad (6)$$

dok je promjena mase (prirast/gubitak),  $\Delta m$ , izračunata prema formuli:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\% \quad (7)$$

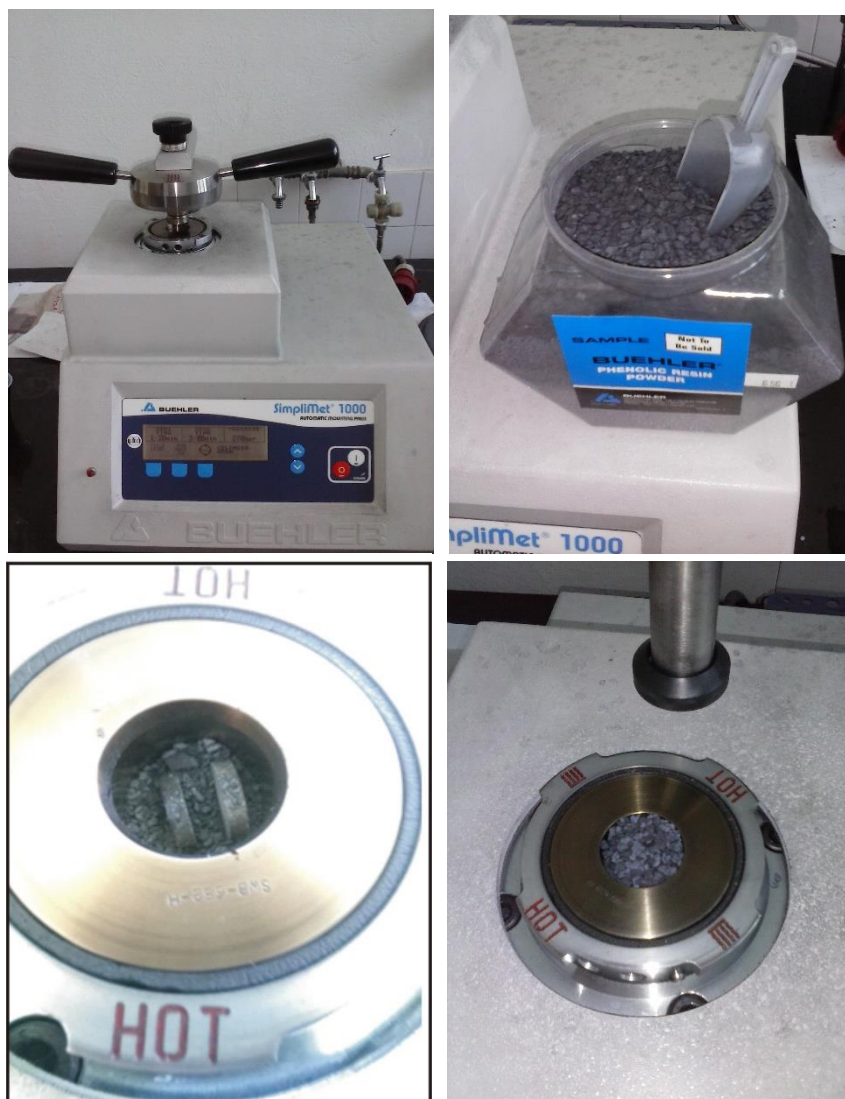
pri čemu je  $m_2$  – masa sinteriranog uzorka, a  $m_1$  – masa uzorka prije sinteriranja (masa otpreska).

### 3.7. Metalografska priprema uzoraka

Za daljnja ispitivanja, uzorci su uloženi u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja u uređaju tvrtke Buehler, Simplimet 1000 (slika 15). Radi uštede svih potrebnih resursa (materijal, voda, el. struja, brusni papiri itd.) jedan izbrusak je napravljen od dva uzorka.

Nakon zasipavanja uzoraka ugljičnim prahom provedeno je prešanje tlakom od 250 bara na temperaturi od 180 °C tijekom 2,5 minute te hlađenje vodom također tijekom 2.5 minute.

Izbrusci su brušeni, a potom i polirani na uređaju tvrtke Buehler, Phoenix Beta (slika 16). Za brušenje su korišteni SiC brusni papiri različite finoće: 220, 400, 600, 800 i 1000. Sila pritiska na uzorke pri brušenju bila je 5 N, brzina rotacije brusne ploče 150 okretaja/minuti, a vrijeme brušenje bilo je 5 minuta za svaku gradaciju brusnog papira. Radi uklanjanja nečistoća, čestica brusnih papira, uložne mase te samog uzorka, brušenje je provedeno uz konstantno ispiranje, ali i hlađenje vodom.



Slika 15. Ulaganje uzoraka u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja



Slika 16. Uređaj za brušenje i poliranje

Završno poliranje je provedeno na tzv. filcu, odnosno na posebnoj tkanini od mikrovlakana uz povremeno dodavanje vodene suspenzije aluminijevog oksida veličine čestica 0,05  $\mu\text{m}$ . Brzina okretanja ploče s filcom bila je 150 okretaja/minuti tijekom 10 minuta. Polirani uzorci su prikazani na slici 17.



Slika 17. Polirani uzorci

### 3.8. Svjetlosna mikroskopija

Jedna od prvih metoda koja se koristi u analizi materijala je svjetlosna mikroskopija. Upotrebom svjetlosnog mikroskopa koji za dobivanje slike koristi vidljivu svjetlost možemo promatrati topografiju površine odnosno mikrostrukturu uzoraka. Svjetlosni mikroskop može imati jedan (monookularni) ili dva (binokularni) okulara, a stereomikroskop koji također koristi vidljivu svjetlost za dobivanje slike uzorka koji se promatra ima dva objektivna i dva okulara te se može postići trodimenzionalni izgled površine promatranog uzorka. Mikroskopi se dijele i na one s prolaznim svjetlom – koriste se za analizu vrlo tankih uzoraka i na one s reflektiranim svjetlom – koriste se za analizu uzorka veće debljine.

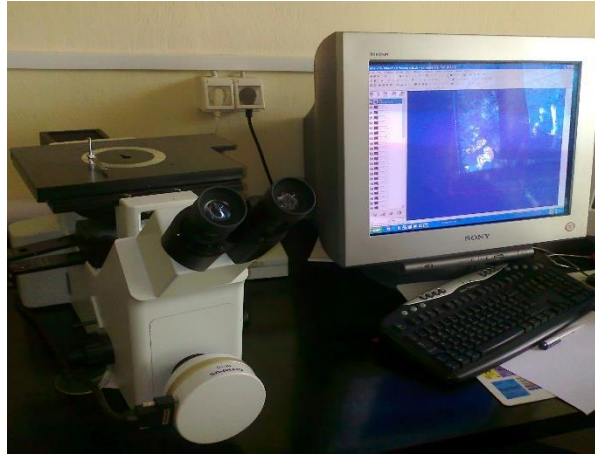
Upotreba svjetlosnog mikroskopa u analizi ima određene prednosti, ali i nedostatke. U prednosti se ubrajaju:

- jednostavna priprema uzorka brušenjem i poliranjem,
- promatranje „stvarnih boja“,
- jednostavno se može integrirati s digitalnom kamerom i računalom,
- ima nižu cijenu od elektronskih mikroskopa.

Kao nedostatak se ističe niska rezolucija koja je ograničena valnom duljinom svjetlosti (oko 400 nm).

Da bi se površina uzorka mogla promatrati odnosno da pruža valjane informacije o uzorku, mora se metalografski pripremiti na odgovarajući način ovisno o vrsti materijala koji se analizira [33,34].

Površina poliranih uzoraka, odnosno poroznost, promatrana je na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX-51 pri povećanju od 100 x, a snimanje je provedeno digitalnom kamerom spojenom na mikroskop (slika 18).



Slika 18. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 s digitalnom kamerom

Poroznost odnosno udio poroznosti koji se uoči promatranjem površine poliranog uzorka pomoću mikroskopa može se odrediti nekom od metoda koje uključuju metodu: točke, crte ili kruga. U ovom radu za određivanje udjela poroznosti u sinteriranim uzorcima koristila se metoda točke. Prema toj metodi, na fotografijama uzoraka snimljenih kod povećanja svjetlosnog mikroskopa od 100 x ucrtava se mreža točaka podijeljenih u jednako udaljene redove i stupce te se točke koje leže unutar pora broje. Udio poroznosti  $V_p$  se zatim izračuna prema formuli:

$$V_p = \frac{P_p}{P_u} \quad (8)$$

gdje je:  $P_p$  broj točaka koje leže u porama, a  $P_u$  ukupan broj točaka.

Nakon promatranja poroznosti, uzorci su nagrizani kemijskim reagensom sljedećeg sastava: 10 ml  $\text{HF}_{\text{konc}}$ , 5 ml  $\text{HNO}_{3\text{konc}}$ , 85 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ . u vremenu od 4 do 10 sekundi na sobnoj temperaturi.

### 3.9. Scanning elektronska mikroskopija s energijsko-disperzijskom spektrometrijom

#### 3.9.1. Scanning elektronska mikroskopija (SEM)

Scanning elektronski mikroskop (SEM), slika 19, za stvaranje različitih signala na površini čvrstih uzoraka koristi fokusirani snop visokoenergijskih elektrona. Signali koji proizlaze iz interakcija elektrona i uzorka otkrivaju informacije o uzorku, uključujući vanjsku morfologiju (teksturu) i kemijski sastav uzorka. U većini analiza podaci se prikupljaju na odabranom području površine uzorka te se generira dvodimenzionalna slika. Pomoću konvencionalnih SEM tehnika mogu se postići povećanja od 20x do približno 30 000x, uz razlučivost od 50 do 100 nm.



Slika 19. Scanning elektronski mikroskop Tescan Vega TS 5136 MM s EDS detektorom Bruker

Ubrzani elektroni u SEM-u nose značajne količine kinetičke energije, a ta se energija raspršuje kao raznoliki signali koji nastaju interakcijama elektrona i uzorka. Ti signali najčešće uključuju sekundarne elektrone (koji stvaraju SEM slike), povratno raspršene elektrone (BSE), difraktirane povratno raspršene elektrone (EBSD koji se koriste za određivanje kristalnih struktura i usmjerenja minerala), fotone (karakteristične X-zrake koje se koriste za elementnu analizu). Sekundarni elektroni i povratno raspršeni elektroni najviše se koriste za analizu uzoraka; sekundarni elektroni prikazuju morfologije i topografije uzoraka, a povratno raspršeni elektroni najbolje ilustriraju kontrast u sastavu u višefaznim uzorcima. Rendgenske tj. X-zrake nastaju neelastičnim sudarima elektrona iz katode s elektronima u diskretnim ljuskama atoma u uzorku. Kako se pobuđeni elektroni vraćaju u niža energetska stanja, oni daju X-zrake fiksne valne duljine. Dakle, proizvode se karakteristične rendgenske zrake za svaki element. SEM analiza smatra se nedestruktivnom, odnosno rendgenske zrake generirane elektronskim interakcijama ne dovode do gubitka volumena uzorka, pa je moguće iste materijale opetovano analizirati [28].

### 3.9.2. Energijsko – disperzijska spektrometrija (EDS)

Energijsko - disperzijska spektrometrija (EDS) je analitička tehnika koja koristi rentgenski spektar emitiran iz čvrstog uzorka bombardiranog fokusiranim snopom elektrona za dobivanje lokalizirane kemijske analize. U principu se mogu otkriti svi elementi od atomskog broja 4 (Be) do 92 (U), iako nisu svi instrumenti opremljeni za 'lagane' elemente ( $Z < 10$ ). Kvalitativna analiza uključuje identifikaciju linija u spektru i prilično je jednostavna zahvaljujući jednostavnosti rendgenskih spektra. Kvantitativna analiza odnosno određivanje koncentracija prisutnih elemenata podrazumijeva mjerenje intenziteta X-zraka za svaki element u uzorku [29].

U ovom istraživanju za promatranje površine sinteriranih uzoraka Ti-20Zr legure nakon nagrizanja korišten je SEM s EDS detektorom (slika 19). Pomoću EDS detektora određen je kemijski sastav u točki na 5 pozicija nakon čega je izračunata srednja vrijednost.

Radi dobivanja uvida u koncentracijski profil prisutnih elemenata provedena je analiza po linija, a analizirana je i raspodjela elemenata po zadanoj površini.

### 3.10. Određivanje mikrotvrdoće metodom po Vickersu

Metoda ispitivanja tvrdoće po Vickersu (slika 20) sastoji se od utiskivanja dijamantnog utiskivača (indentora) u površinu ispitivanog materijala. Indentor je u obliku piramide s kvadratnom osnovom i vršnim kutom od 136 stupnjeva te na površini uzorka ostavlja kvadratni otisak. Opterećenje odnosno utiskivanje indentora u površinu uzorka obično se primjenjuje 10 do 15 sekundi. Da bi se dobila tvrdoća ispitivanog materijala prvo se mikroskopski mjere duljine dviju dijagonala otiska te se mjeri njihova srednja vrijednost prema formuli:

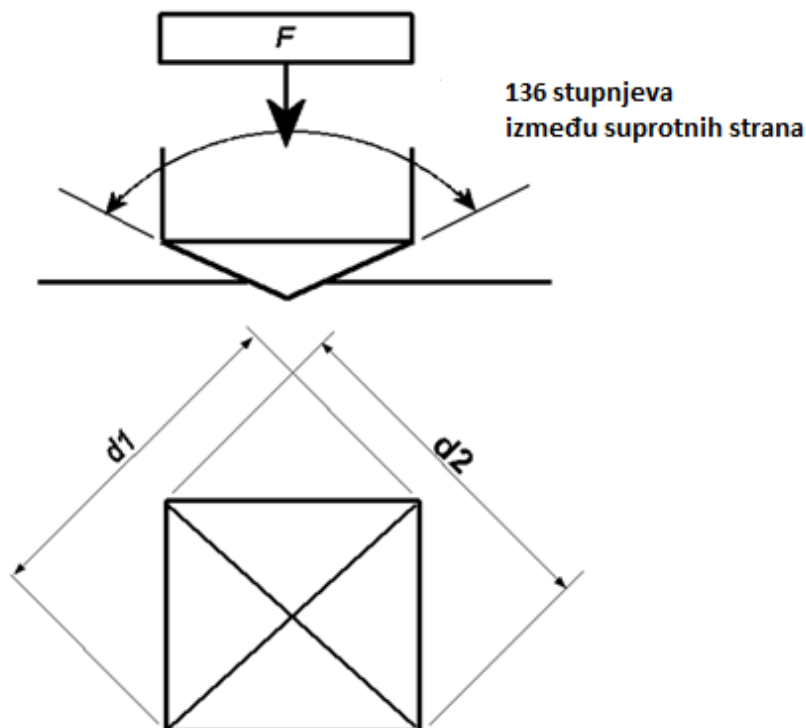
$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \text{ [mm]} \quad (9)$$

a zatim se iz te vrijednosti i sile utiskivanja indentora izračuna tvrdoća prema formuli:

$$HV = \frac{0,189 \cdot F}{d^2} \quad (10)$$

Treba napomenuti da suvremeni uređaji za mjerenje tvrdoće automatski izračunaju HV vrijednost koja se prikaže na zaslonu samog uređaja.

Prednosti ispitivanja tvrdoće metodom po Vickersu su u tome što se mogu provesti izuzetno precizna očitavanja te se koristi samo jedna vrsta utiskivača za sve vrste metala i tipove površinske obrade. Pored toga, ova se metoda može koristiti za određivanje najmekših i najtvrdih materijala, pod različitim opterećenjima [30].



Slika 20. Shematski prikaz Vickers metode za određivanje tvrdoće [30]



U ovom je istraživanju mikrotvrdoća sinteriranih uzoraka određena metodom po Vickersu na uređaju prikazanom na slici 21. Sila kojom je dijamentna piramida bila utiskivana u površinu uzoraka iznosila je 19,60 N (HV2). Vrijeme utiskivanja iznosilo je 10 sekundi. Dijagonale dobivenih otisaka izmjerene su pri povećanju mikroskopa od 500 x. Mikrotvrdoća je određena na 5 pozicija u svakom uzorku te je izračunata srednja vrijednost.



Slika 21. Tvrdomjer Leica VHMT



## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Dimenzije i masa otpresaka

Nakon postupka kompaktiranja dobiveni otpresci su izvagani ( $m_{ot}$ ) te su im izmjereni promjer  $d$  i visina  $h$  na tri pozicije. Potom je izračunata njihova srednja vrijednost, a rezultati su navedeni u tablici 3.

Tablica 3. Masa i dimenzije otpresaka

Red.br. uzorka	$m_{ot}$ , g	$d$ , mm	$h$ , mm
1.	2,5125	15,20	3,50
2.	2,4723	15,14	3,52
3.	2,5085	15,14	3,45
4.	2,5301	15,17	3,44
5.	2,5177	15,21	3,37
6.	2,5219	15,09	3,31
7.	2,5084	15,14	3,29
8.	2,5265	15,17	3,32

Odvage otpresaka, navedene u tablici 3, su nešto niže od planiranih (2,6 g). Jedan uzrok tome može biti gubitak praha do kojeg je došlo pri punjenju kalupa prahom odnosno moguće je da je pri punjenju kalupa prije prešanja došlo do rasipanja praškaste smjese. Međutim, s obzirom na to da je kod uzoraka 1 – 4 na koje je primijenjen manji tlak prešanja, gubitak nešto veći, vjerojatnije je da je do gubitka praha došlo tijekom vađenja otpreska iz kalupa.

Što se tiče dimenzija otpresaka, niže vrijednosti za visinu uzoraka 5 – 8 su očekivane, jer je na njih pri kompaktiranju primijenjen veći tlak (160 MPa).

### 4.2. Gustoća otpresaka

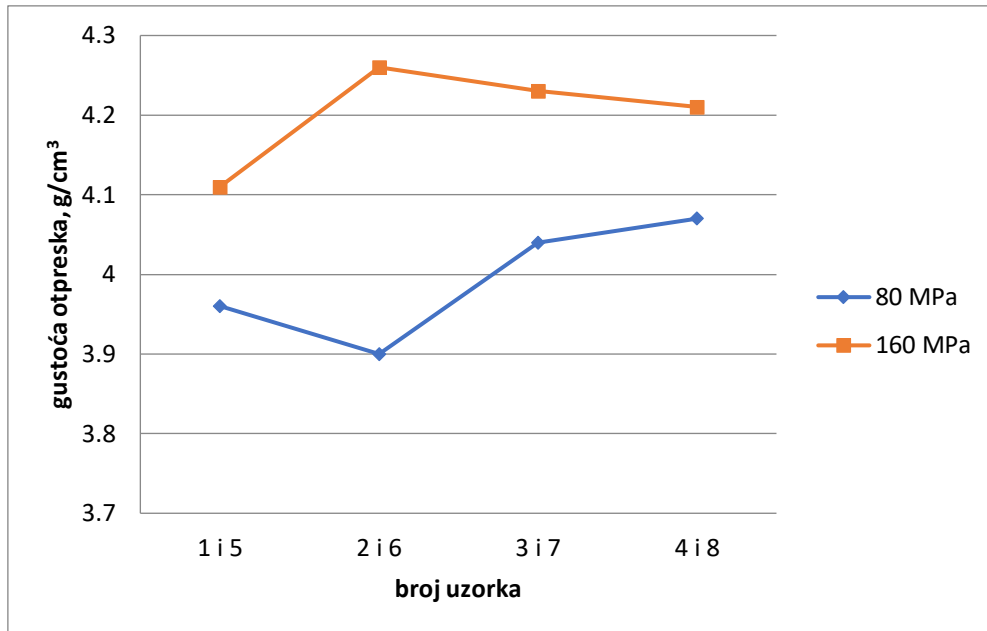
Iz dimenzija otpresaka (tablica 3), prema formuli (2), izračunate su gustoće otpresaka,  $\rho_{ot}$ , a one su navedene u tablici 4. Izračunate vrijednosti gustoća uspoređene su s teorijskom gustoćom Ti-20Zr legure,  $\rho_{teor}$ , koja iznosi 4,83 g/cm<sup>3</sup>.

Tablica 4. Vrijednosti gustoće otpresaka

Red.br.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$\rho_{ot}$ , g/cm <sup>3</sup>	3,96	3,90	4,04	4,07	4,11	4,26	4,23	4,21
% od $\rho_t$	81,99	80,75	83,64	84,26	85,09	88,20	87,58	87,16

Rezultati navedeni u tablici 4 pokazuju visoke vrijednosti gustoće svih uzoraka već nakon kompaktiranja. One iznose od 80,75 – 88,20 % od teorijske gustoće. Vrijednosti gustoće su

nešto niže za uzorke 1 – 4 koji su kompaktirani nižim tlakom (80 MPa), dok za uzorke 5 – 8 kompaktirane višim tlakom (160 MPa) gustoće pokazuju više vrijednosti. Ovisnost gustoće otpresaka izračunatih iz njihovih dimenzija o primijenjenom tlaku prešanja prikazana je na slici 22.



Slika 22. Ovisnost gustoće otpresaka o primijenjenom tlaku prešanja

Iz ovog grafičkog prikaza jasno je vidljivo da je za postizanje viših vrijednosti gustoće otpresaka povoljnije primijeniti viši tlak prešanja. Naime, kompresibilnost praškaste smjese se povećava s povećanjem tlaka kompaktiranja što je i očekivano u slučaju jednoosnog kompaktiranja praha.

#### 4.3. Gustoća i promjene dimenzija sinteriranih uzoraka

Sinterirani uzorci prvo su izvagani kako bi im se odredila masa, a nakon toga su im izmjerene dimenzije (promjer i visina). Mjerenje dimenzija je provedeno na tri mjesta na svakom uzorku te je izračunata srednja vrijednost. Rezultati su navedeni u tablici 5.

Tablica 5. Masa sinteriranih uzoraka i njihove dimenzije

Red.br. uzorka	$m_s$ , g	$d$ , mm	$h$ , mm
1.	2,4822	15,35	3,48
2.	2,4463	14,90	3,40
3.	2,5059	15,14	3,43
4.	2,5411	14,89	3,53
5.	2,5142	15,49	3,36
6.	2,5250	15,42	3,38

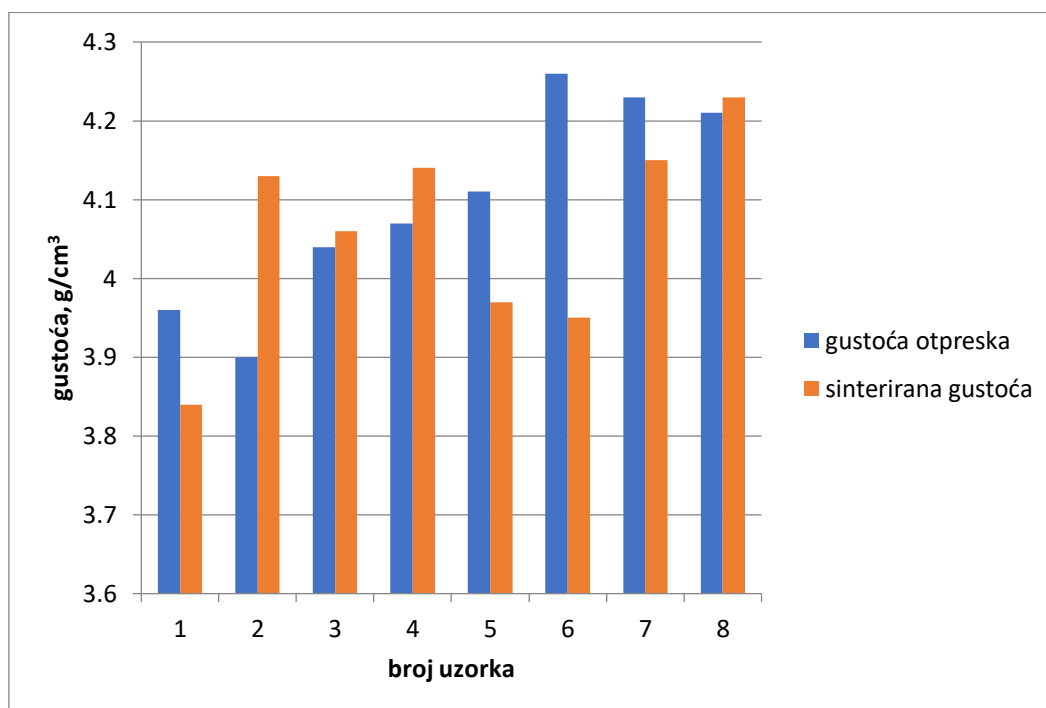
7.	2,5106	15,17	3,35
8.	2,5392	15,11	3,35

Ovi prikazani rezultati su dalje analizirani na način da su prvo izračunate vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka i to prema formuli (4). Dobivene vrijednosti navedene su u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka

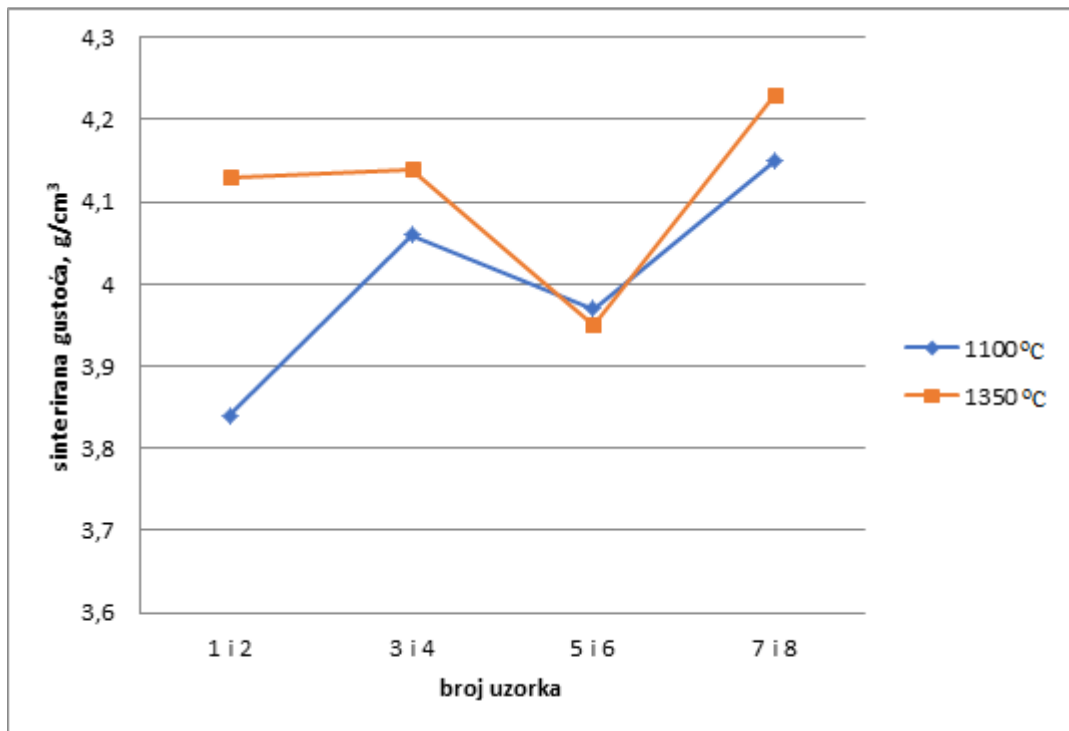
Red.br.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$\rho_s, \text{g/cm}^3$	3,84	4,13	4,06	4,14	3,97	3,95	4,15	4,23
% od $\rho_t$	79,50	85,51	84,06	85,71	82,19	81,78	85,92	87,58

Ove dobivene vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka su u rasponu od  $3,84 \text{ g/cm}^3$  (uzorak br. 1) do  $4,23 \text{ g/cm}^3$  (uzorak br. 8) što je u odnosu na teorijsku vrijednost gustoće od 79,50 – 87,58 %. Kada se ove vrijednosti usporede s onima koje su imali otpresci prije sinteriranja može se uočiti da nije kod svih uzoraka došlo do povećanja gustoće. To najbolje ilustrira slika 23.

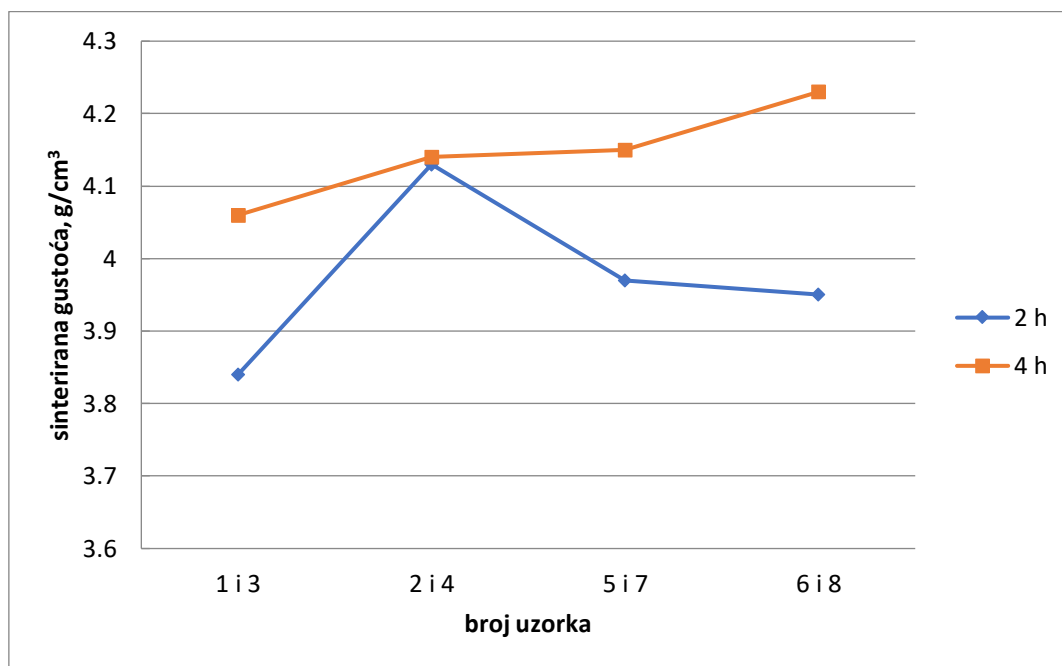


Slika 23. Usporedba gustoće prije i nakon sinteriranja

Naime, slika 23 jasno prikazuje kako se sinteriranjem povećala gustoća uzoraka 2, 3, 4 i neznatno uzorka 8. Uzorcima 2, 3 i 4 je zajedničko to što su prešani istim, nižim tlakom od 80 MPa. Osim što gustoća nakon sinteriranja ovisi o parametrima kompaktiranja, ovisi i o parametrima sinteriranja, što prikazuju slike 24 i 25.



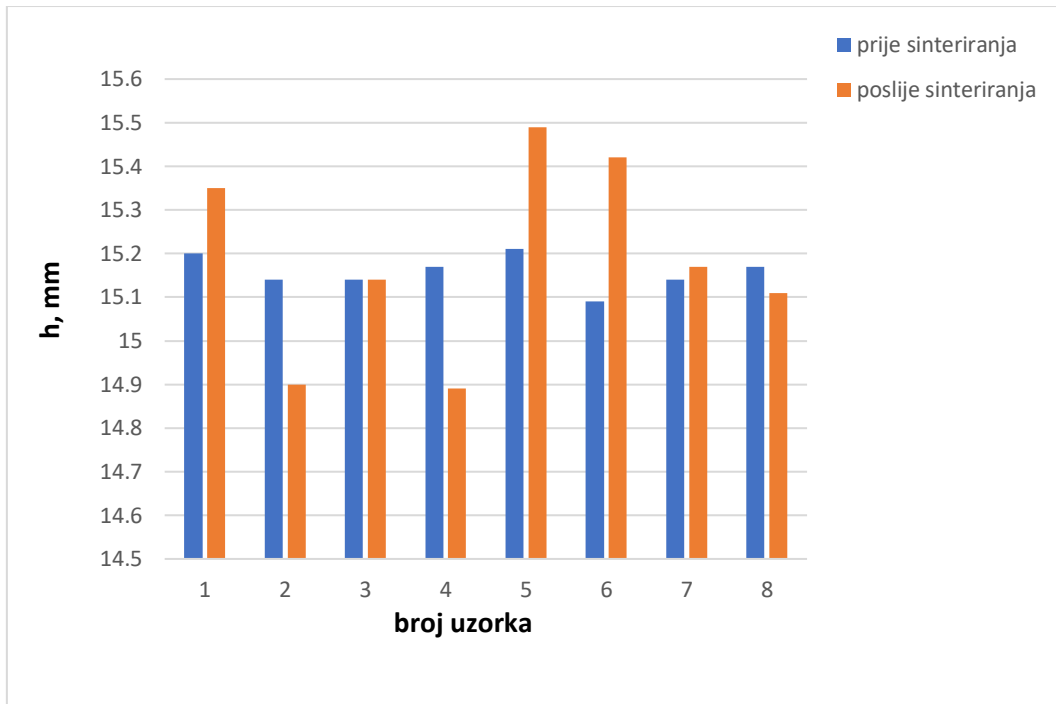
Slika 24. Ovisnost sinterirane gustoće o temperaturi sinteriranja



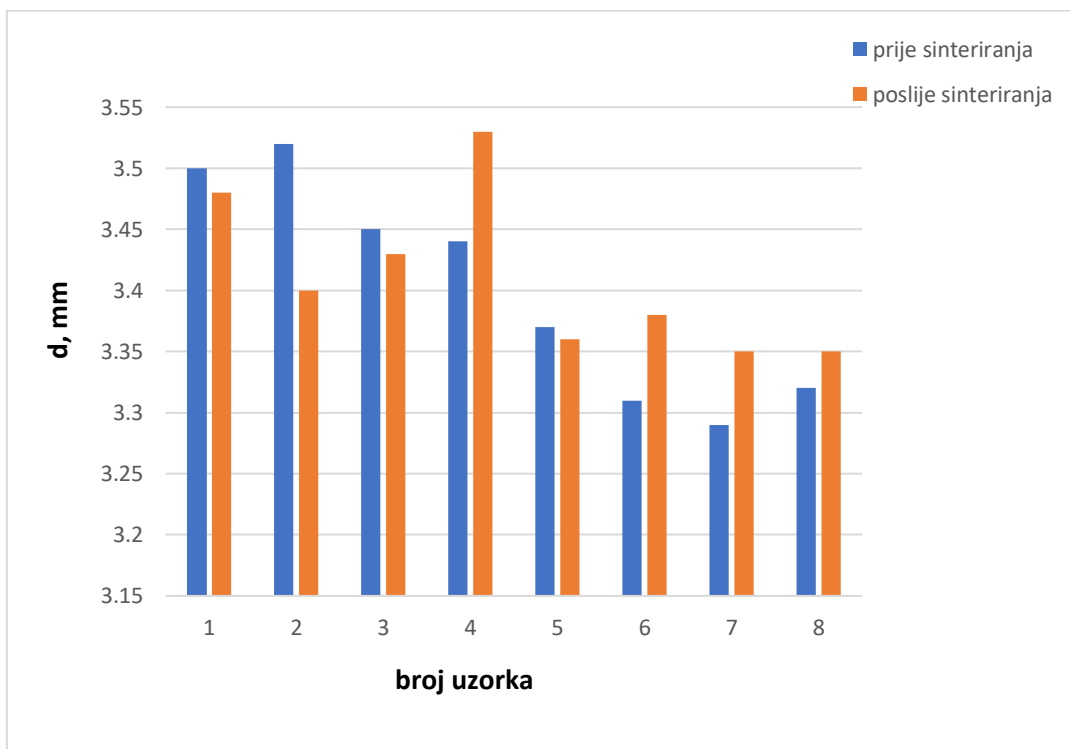
Slika 25. Ovisnost sinterirane gustoće o vremenu sinteriranja

Ove dvije slike grafički prikazuju da je za postizanje više sinterirane gustoće povoljnija viša temperatura sinteriranja (1350 °C). Međutim, to ne vrijedi za uzorke 5 i 6 koji su već prije sinteriranja imali visoke vrijednosti gustoće. Postizanju viših vrijednosti sinterirane gustoće kao pogoduje i duže vrijeme sinteriranja (4 h) tijekom kojeg dolazi do zgušnjavanja.

Zgušnjavanje odnosno skupljanje uzoraka je posljedica sinteriranja. Međutim, tijekom sinteriranja može doći i do povećanja dimenzija uzoraka, što ukazuje na to da nije došlo do željenog povećanja gustoće već do povećanja poroznosti. Podaci u tablicama 3 i 5 odnosno slike 26 i 27 jasno pokazuju promjene dimenzija do kojih je došlo uslijed sinteriranja.



Slika 26. Promjena visine uzoraka uslijed sinteriranja



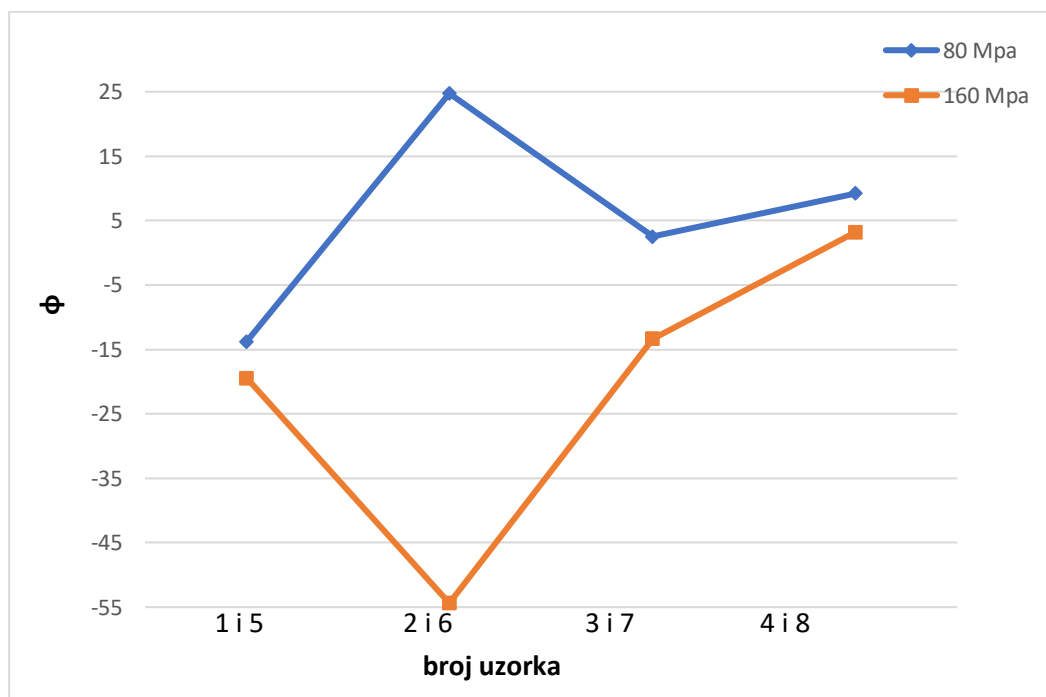
Slika 27. Promjena promjera uzoraka uslijed sinteriranja

Naime, na ovim grafičkim prikazima su vidljive očite promjene dimenzija svih uzoraka do kojih je došlo sinteriranjem. Promjene dimenzija odnosno kvantifikacija utjecaja sinteriranja na geometriju uzoraka najbolje se mogu iskazati koeficijentom zgušnjavanja  $\phi$ . Za sve uzorke on je izračunat prema formuli (5) te su u tablici 7 navedeni rezultati.

Tablica 7. Koeficijent zgušnjavanja te promjene volumena i mase sinteriranih uzoraka

Br.uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$\phi$	-13,79	24,73	2,53	9,21	-19,44	-54,39	-13,33	3,22
$\Delta V/V, \%$	1,51	-6,75	-0,58	-0,94	3,31	7,37	2,32	-5,65
$\Delta m, \%$	-1,21	-1,05	-0,10	0,43	-0,14	0,12	0,09	0,50

Ovi rezultati pokazuju široki raspon vrijednosti koeficijenta zgušnjavanja od -54,39 do 24,73. Negativne vrijednosti koeficijenta zgušnjavanja ukazuju na ekspanziju, a pozitivne na poroznost [31]. Ovisnost koeficijenta zgušnjavanja o tlaku prešanja prikazana je na slici 28.

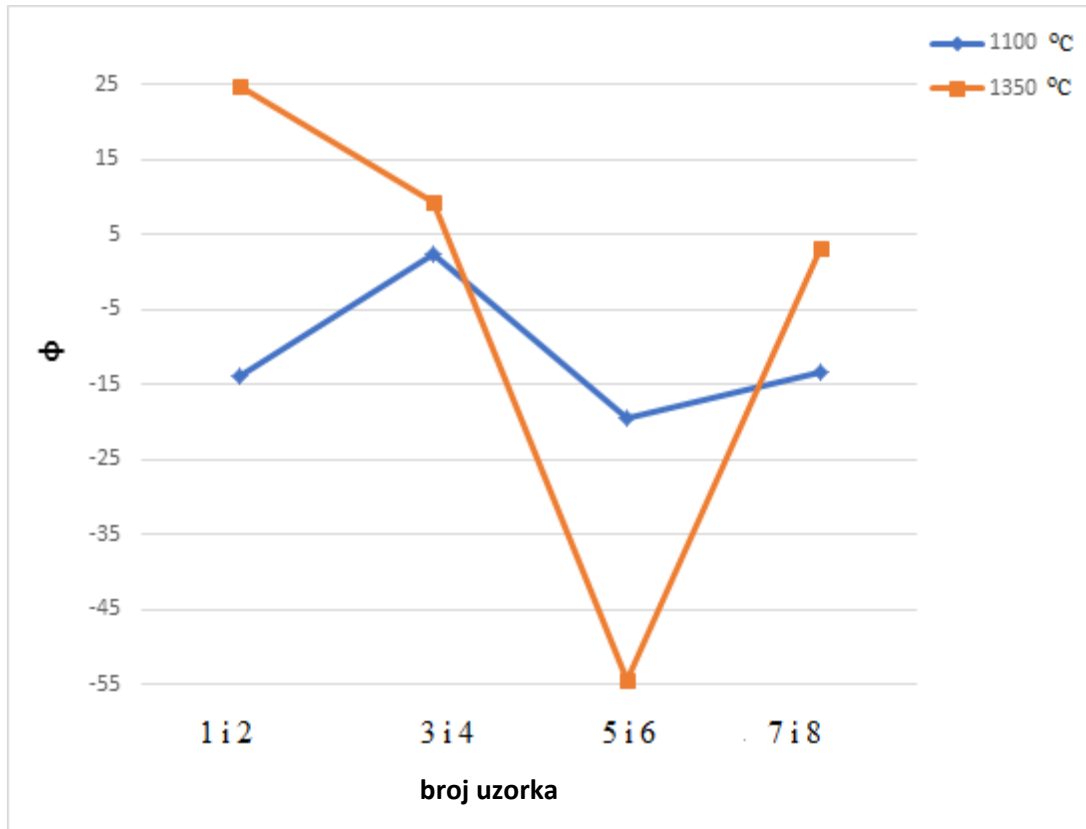


Slika 28. Ovisnost koeficijenta zgušnjavanja o tlaku prešanja

Iz ovog grafičkog prikaza jasno je da je koeficijent zgušnjavanja niži za uzorke kompaktirane višim tlakom. Ovakva ovisnost je dobivena i u radu M. Laska, J. Kazior, Influence of Various Process Parameters on the Density of Sintered Aluminium Alloys od M. Laska i J. Kazior [31].

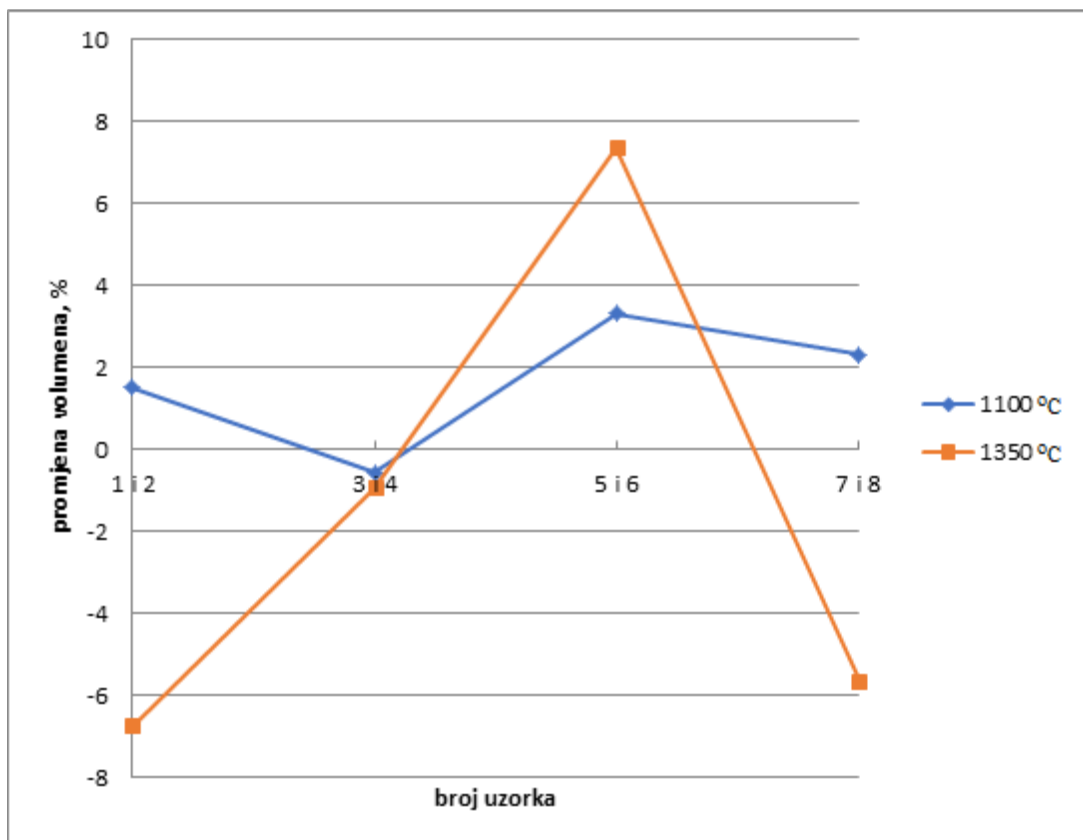
Ovisnost koeficijenta zgušnjavanja o temperaturi sinteriranja prikazana je na slici 29. Očito je da se vrijednosti koeficijenta zgušnjavanja povećavaju s porastom temperature sinteriranja. To znači da zgušnjavanje postaje izraženije na višim temperaturama ukazujući na

to da je difuzija legirnog elementa (cirkonija) završena. Izuzetak je uzorak 6 koji je imao najveću gustoću prije sinteriranja te je procesom sinteriranja došlo do povećanja njegove poroznosti odnosno većina termodinamičke energije sustava trošila se na difuziju i homogenizaciju kemijskog sastava umjesto na zgušnjavanje kompakata.



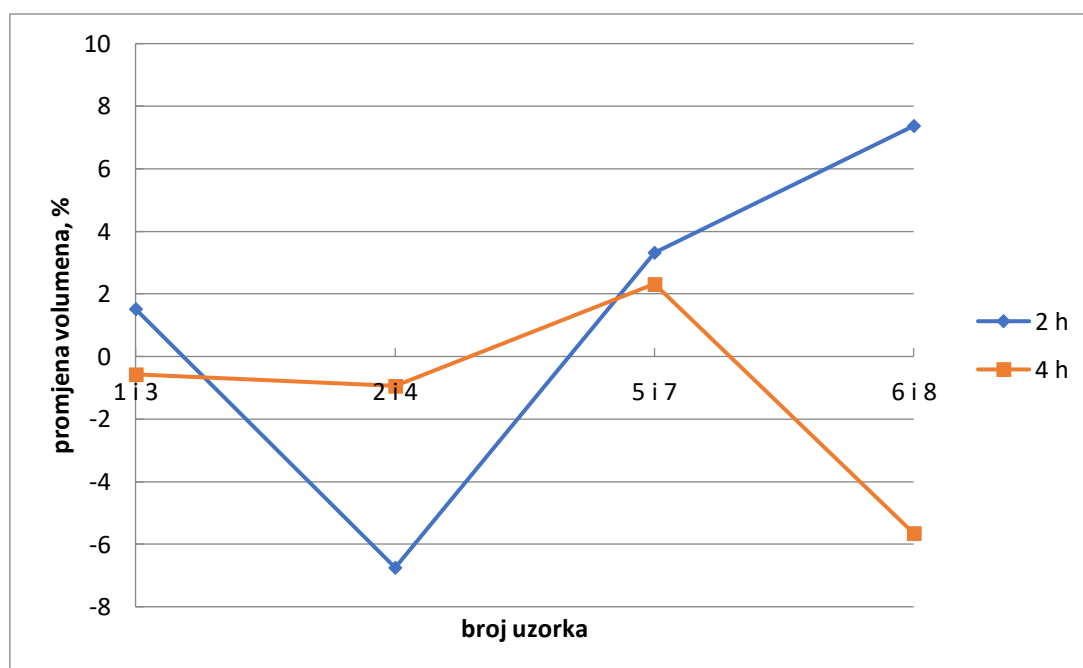
Slika 29. Ovisnost koeficijenta zgušnjavanja o temperaturi sinteriranja

Promjena volumena do koje je došlo uslijed sinteriranja izračunata je prema formuli (6), a dobiveni rezultati su navedeni u tablici 7. Oni pokazuju male promjene ukupnog volumena uzoraka. Iz grafičkog prikaza na slici 31 vidi se da je promjena volumena izraženija nakon sinteriranja na višoj temperaturi.



Slika 30. Ovisnost promjene volumena o temperaturi sinteriranja

Ako se pogleda ovisnost promjene volumena o vremenu sinteriranja (slika 31) može se uočiti da su promjene volumena izraženije pri kraćem vremenu.



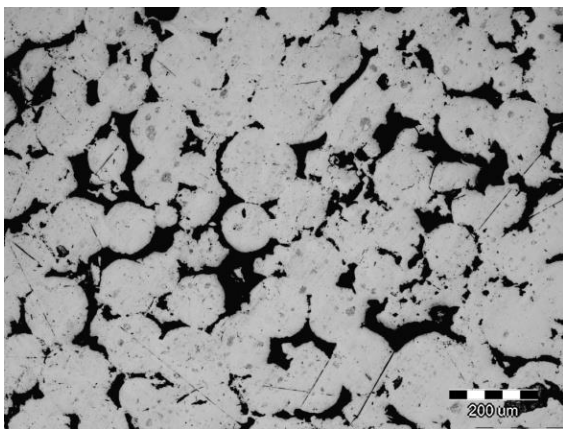
Slika 31. Ovisnost promjene volumena o vremenu sinteriranja



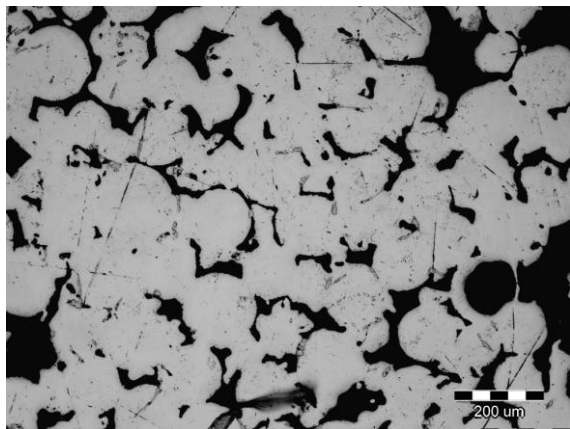
Iz izmjerenih masa prije i nakon sinteriranja određena je promjena mase  $\Delta m$  prema formuli (7), a rezultati su navedeni u tablici 7. Oni pokazuju da promjene nisu značajne, a iznose od -1,21 % do 0,50 %. Neznatno povećanje mase može se pripisati oksidaciji, a neznatno smanjenje može ukazivati na nekompaktnost uzoraka koja je prisutna pretežito kod uzoraka kompaktiranih nižim tlakom.

#### 4.4. Poroznost sinteriranih uzoraka

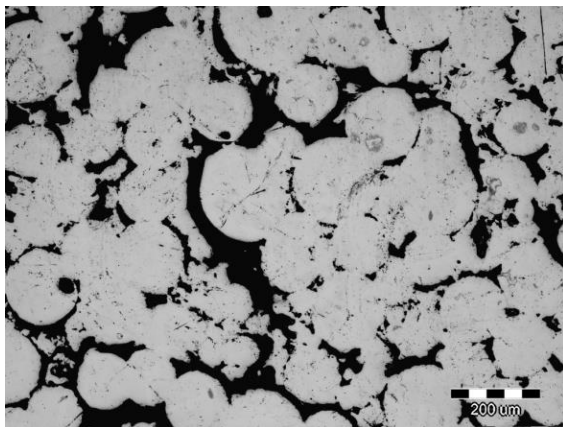
Poroznost sinteriranih uzoraka nakon ulaganja u ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja te nakon brušenja i poliranja promatrana je pomoću svjetlosnog mikroskopa pri povećanju od 100 x te snimljena digitalnom kamerom. Snimke su prikazane na slici 32.



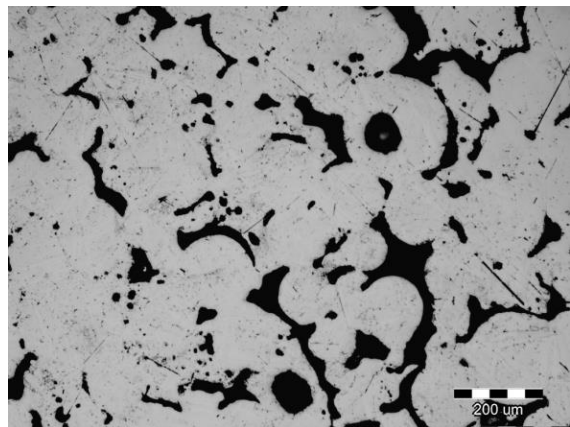
uzorak 1



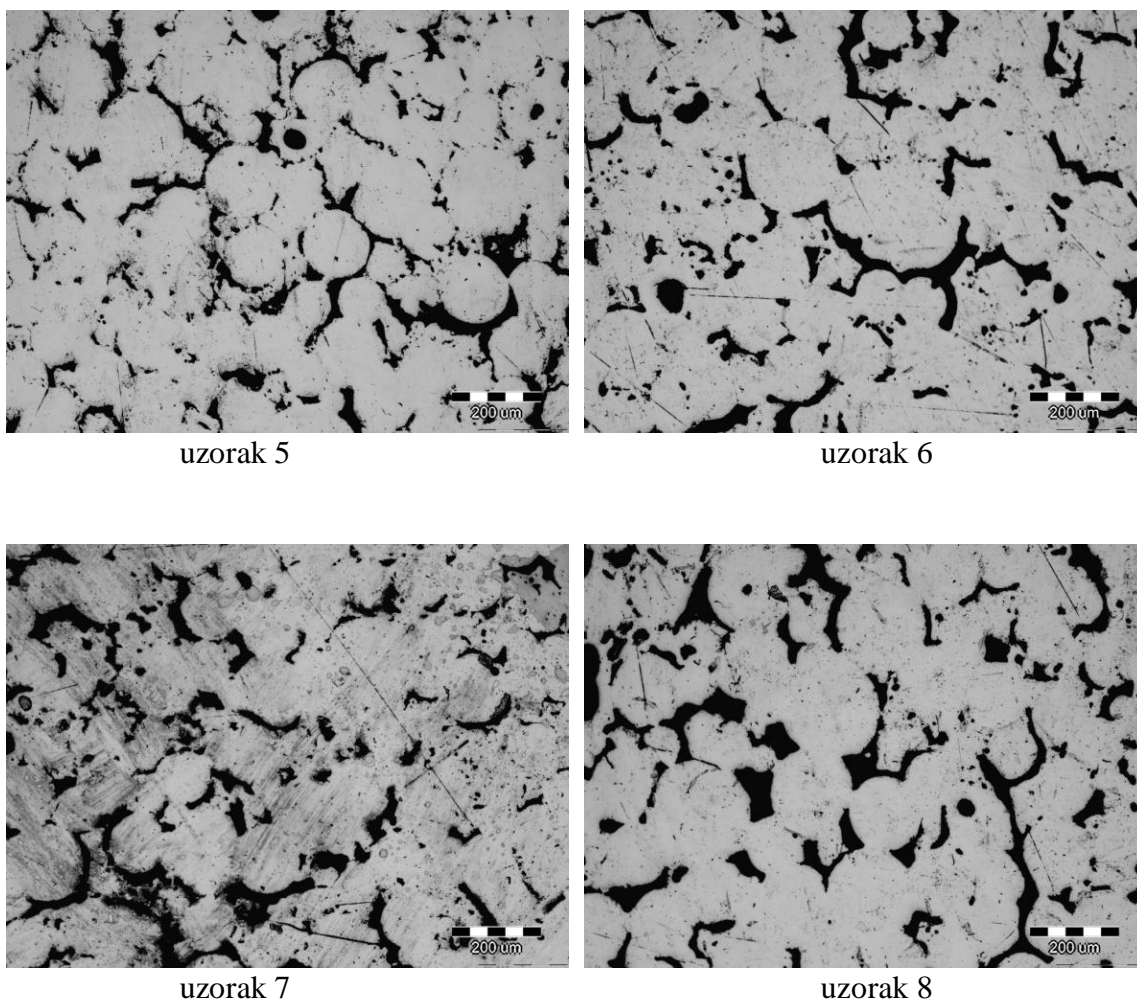
uzorak 2



uzorak 3



uzorak 4



Slika 32. Poroznost sinteriranih uzoraka

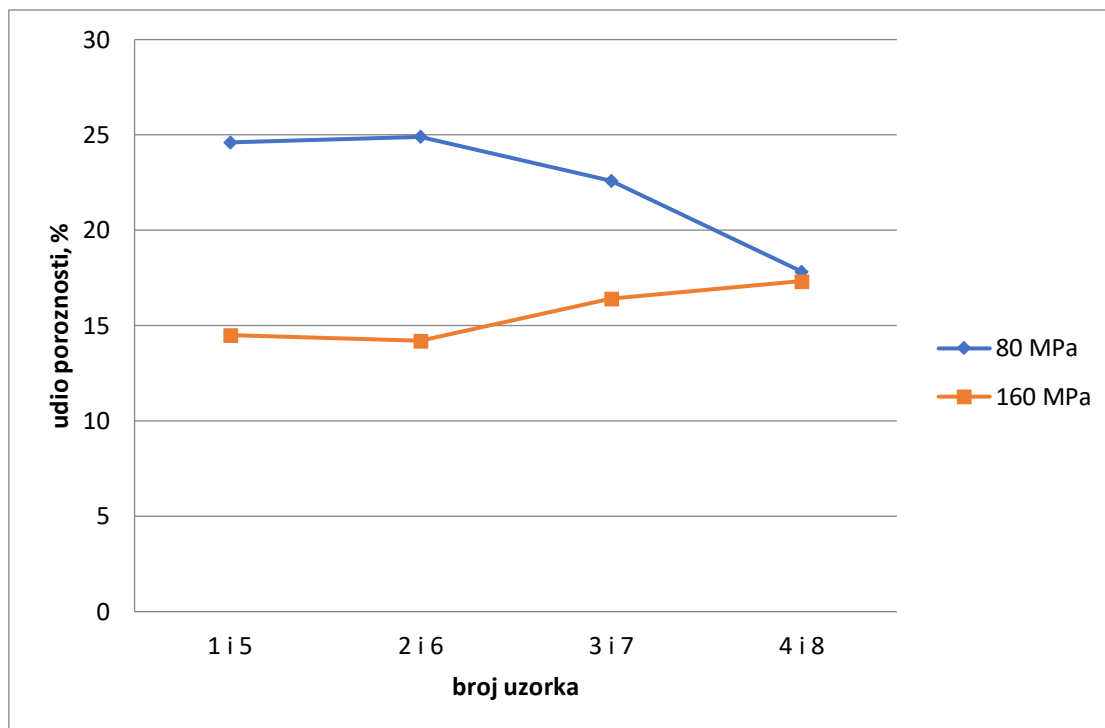
Kako je vidljivo na slici 32, pore su nepravilnog oblika. U uzorcima sinteriranim na nižoj temperaturi (1100 °C) su i međusobno povezane što može biti rezultat slabog zgušnjavanja. Posljedica toga je da su međučestične granice još uvijek jasno vidljive. To znači da se većina termodinamičke energije sustava umjesto na zgušnjavanje trošila na difuziju i homogenizaciju kemijskog sastava.

Udjeli poroznosti u svim uzorcima, izračunati prema formuli (8), navedeni su u tablici 8.

Tablica 8. Udjeli poroznosti u sinteriranim uzorcima

Br.uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$V_p$	24,60	24,90	22,58	17,84	14,52	14,21	16,43	17,34

Poroznost se dakle kreće od 14,21 do 24,90 %. Iz rezultata navedenih u tablici 8 te uzimajući u obzir procesne parametre, primjećuje se ovisnost udjela poroznosti o tlaku prešanja. Ta ovisnost je grafički prikazana na slici 33.

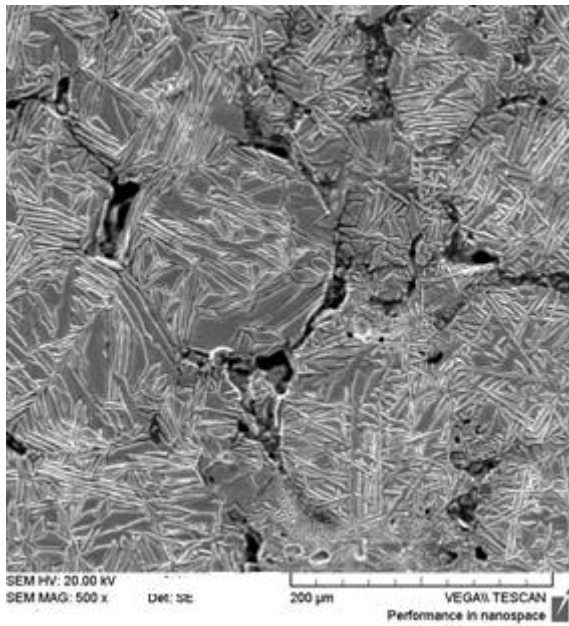


Slika 33. Ovisnost udjela poroznosti o tlaku prešanja

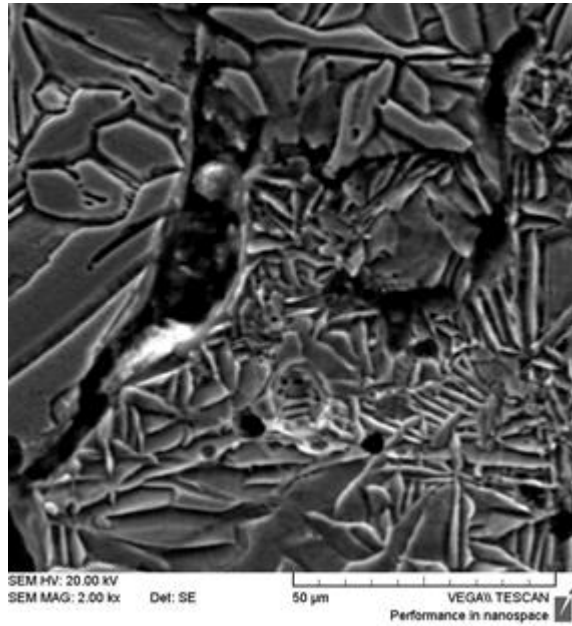
Naime, vidljivo je da je udio poroznosti niži kod uzoraka koji su prešani višim tlakom. Međutim i kod uzorka 4, koji je prešan nižim tlakom, primjećuje se niži udio poroznosti. To ukazuje na činjenicu da se unatoč nižem tlaku prešanja, ako su viši temperatura i vrijeme sinteriranja, može se postići niži udio poroznosti.

#### 4.5. Analiza mikrostrukture

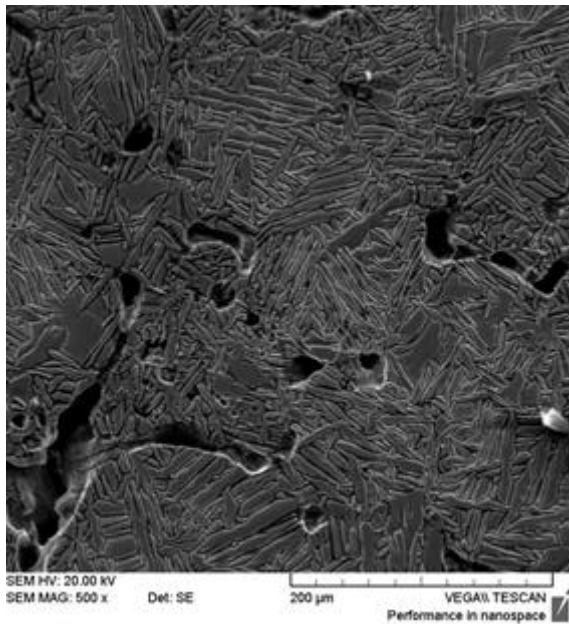
Mikrostruktura svih uzoraka promatrana je pomoću scanning elektronskog mikroskopa (SEM) pri povećanjima od 500 i 2000 x nakon nagrivanja. Mikrofotografije su prikazane na slici 34.



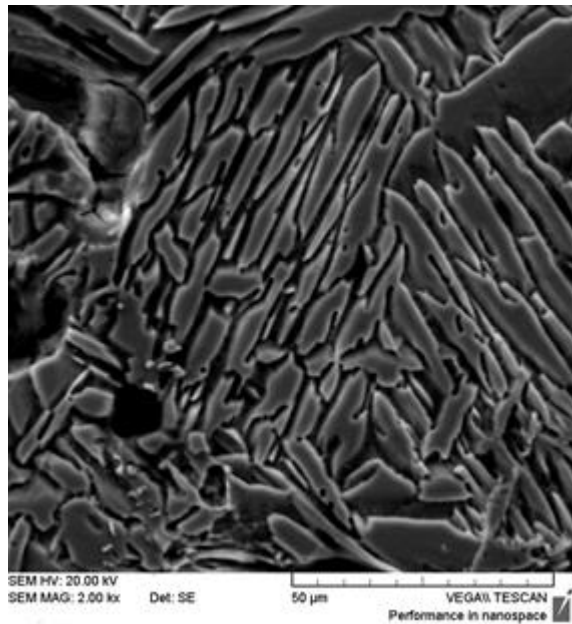
uzorak 1, 500 x



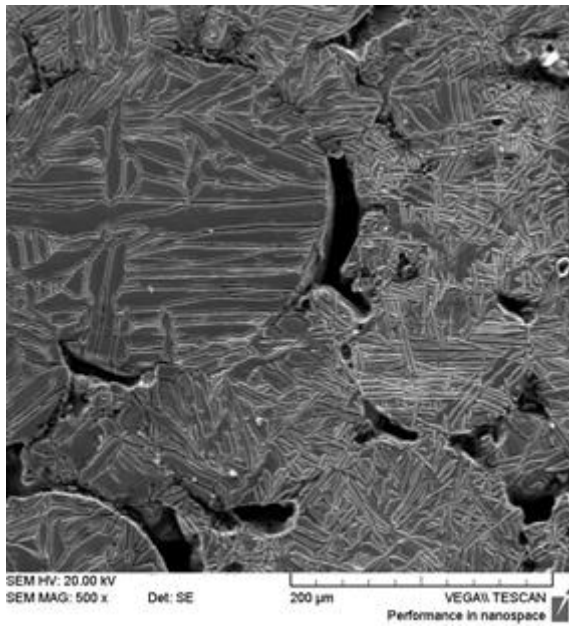
uzorak 1, 2000 x



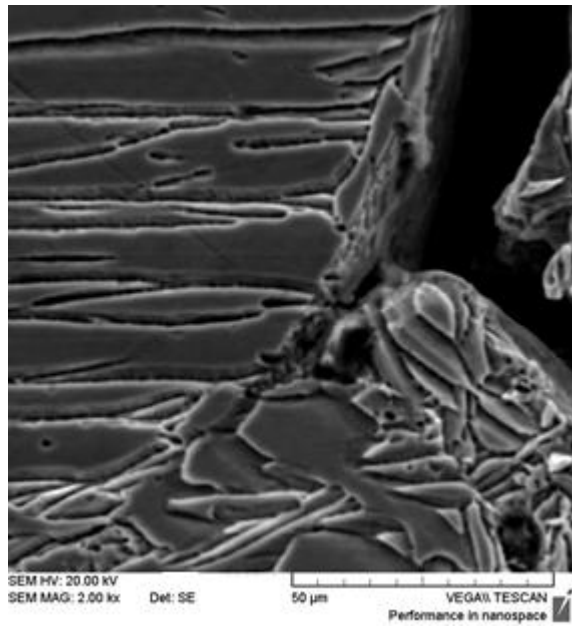
uzorak 2, 500 x



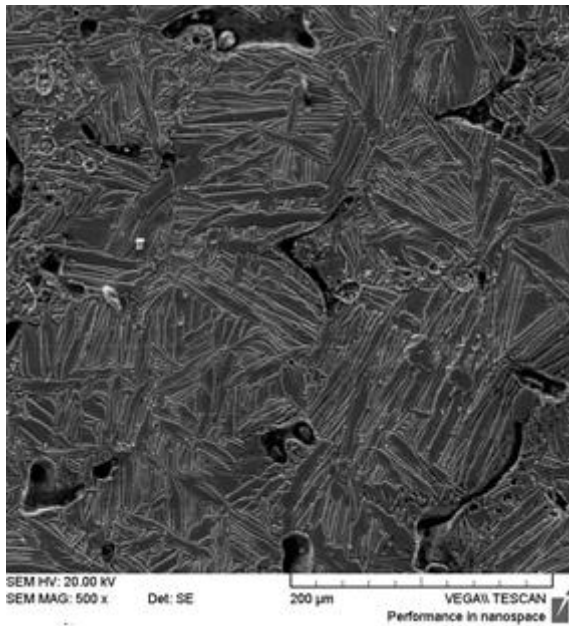
uzorak 2, 2000 x



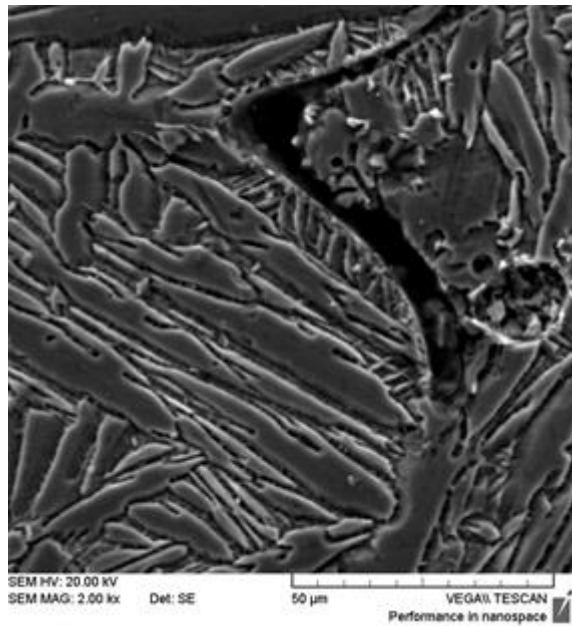
uzorak 3, 500 x



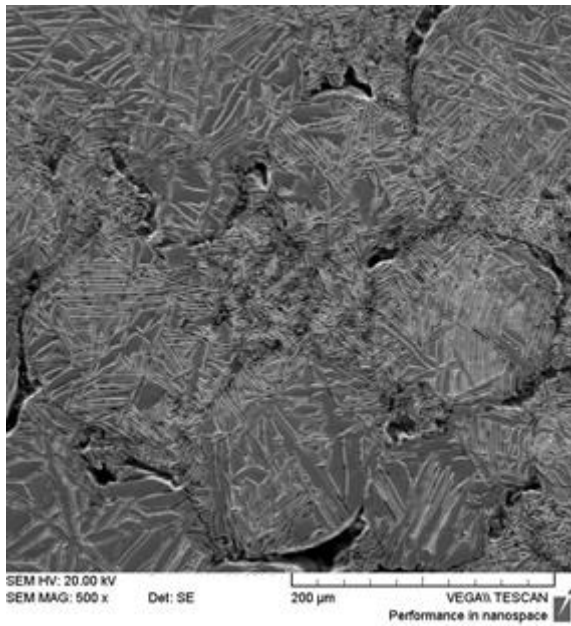
uzorak 3, 2000 x



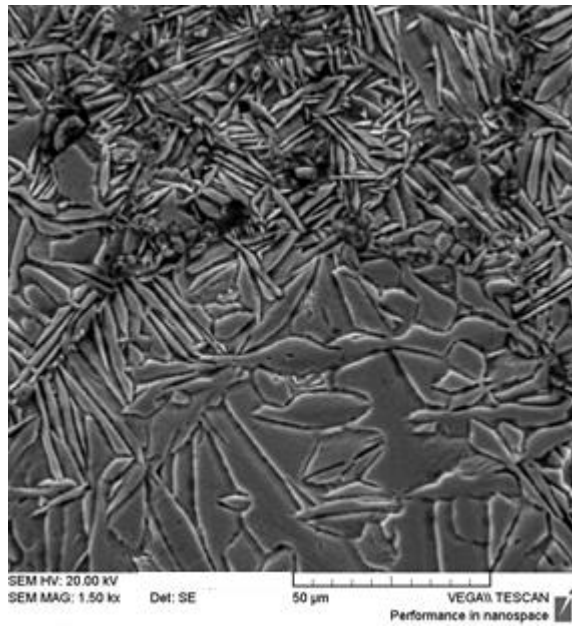
uzorak 4, 500 x



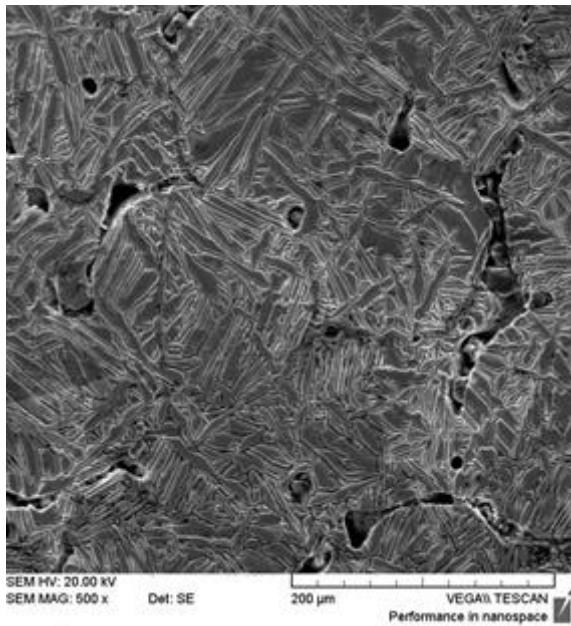
uzorak 4, 2000 x



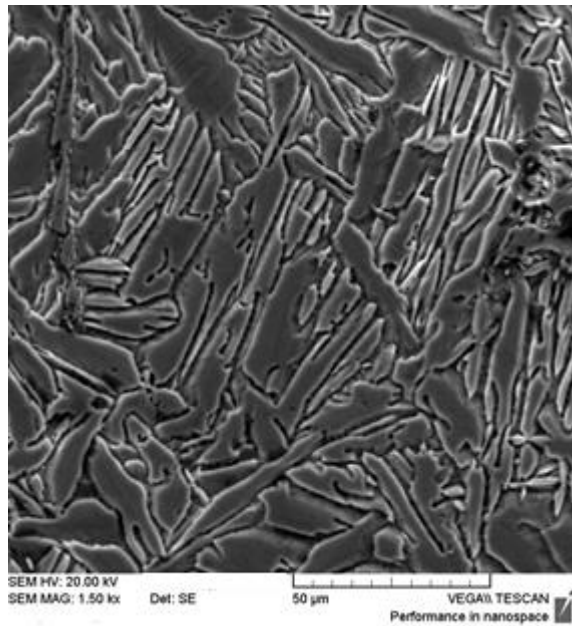
uzorak 5, 500 x



uzorak 5, 2000 x

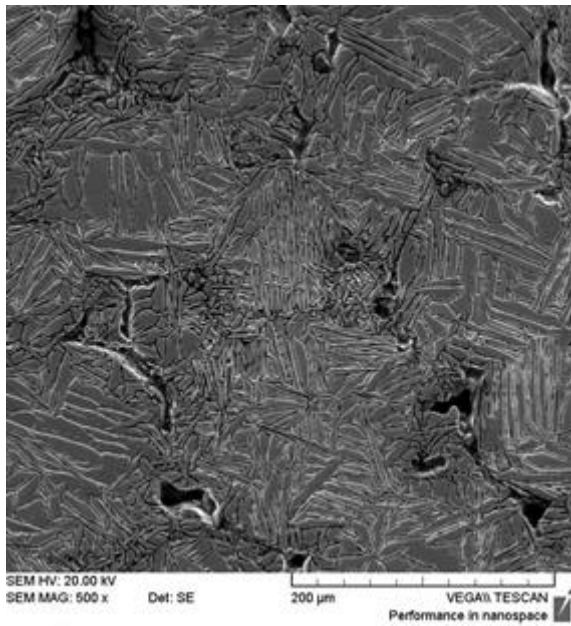


uzorak 6, 500 x

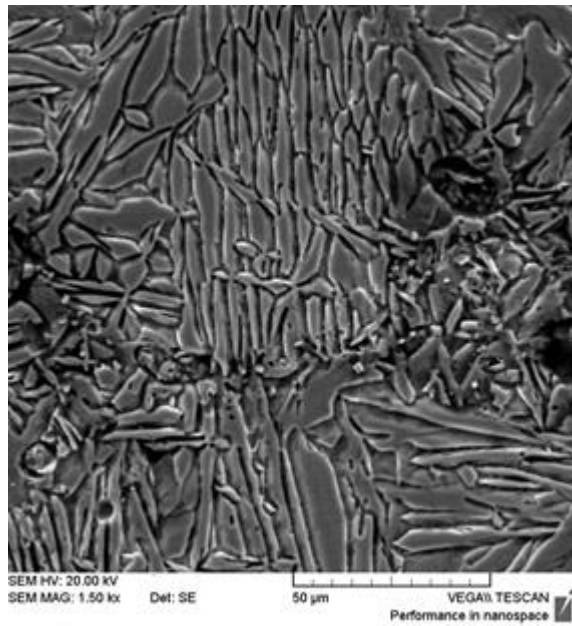


uzorak 6, 2000 x

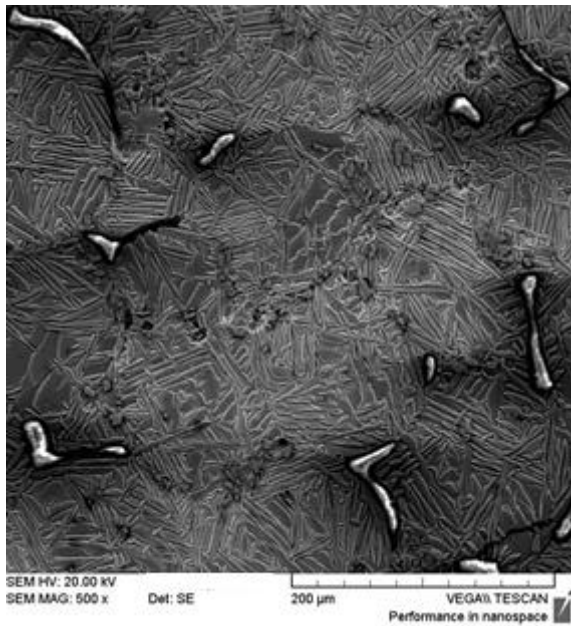




uzorak 7, 500 x



uzorak 7, 2000 x



uzorak 8, 500 x



uzorak 8, 2000 x

Slika 34. Mikrostruktura sinteriranih uzoraka

Na svim mikrofotografijama jasno se uočava da je mikrostruktura svih uzoraka nakon sinteriranja dvofazna te da se sastoji od  $\alpha$  i  $\beta$  faze. Ovakva lamelarna  $\alpha + \beta$  mikrostruktura se

javlja u legurama titana u kojima se nukleacija i rast lamela  $\alpha$  faze odvijaju na temperaturama nižim od temperature  $\alpha \leftrightarrow \beta$  transformacije.

Na prikazanim mikrofotografijama može se uočiti da su lamele različito orijentirane, odnosno isprepletene, što je karakteristično za tzv. Widmanstättenovu strukturu. Također se može vidjeti da su lamele različite debljine. Razlog tomu može biti nedovoljna difuzija titana i cirkonija u praškastoj mješavini, a što može ukazivati na to da vrijeme miješanja polaznih prahova nije bilo dovoljno dugo.

#### 4.6. Analiza kemijskog sastava

Za određivanje kemijskog sastava  $\alpha$  i  $\beta$  faze u uzorcima nakon sinteriranja koristila se energijsko-disperzijska spektrometrija (EDS). Analiza je provedena metodom u točki (eng. point analysis) tako što je snop elektrona fokusiran na 5 različitih mjesta u  $\alpha$  i  $\beta$  fazi te je izračunata srednja vrijednost. Ona je navedena u tablici 9.

Tablica 9. Kemijski sastav  $\alpha$  i  $\beta$  faze u uzorcima nakon sinteriranja

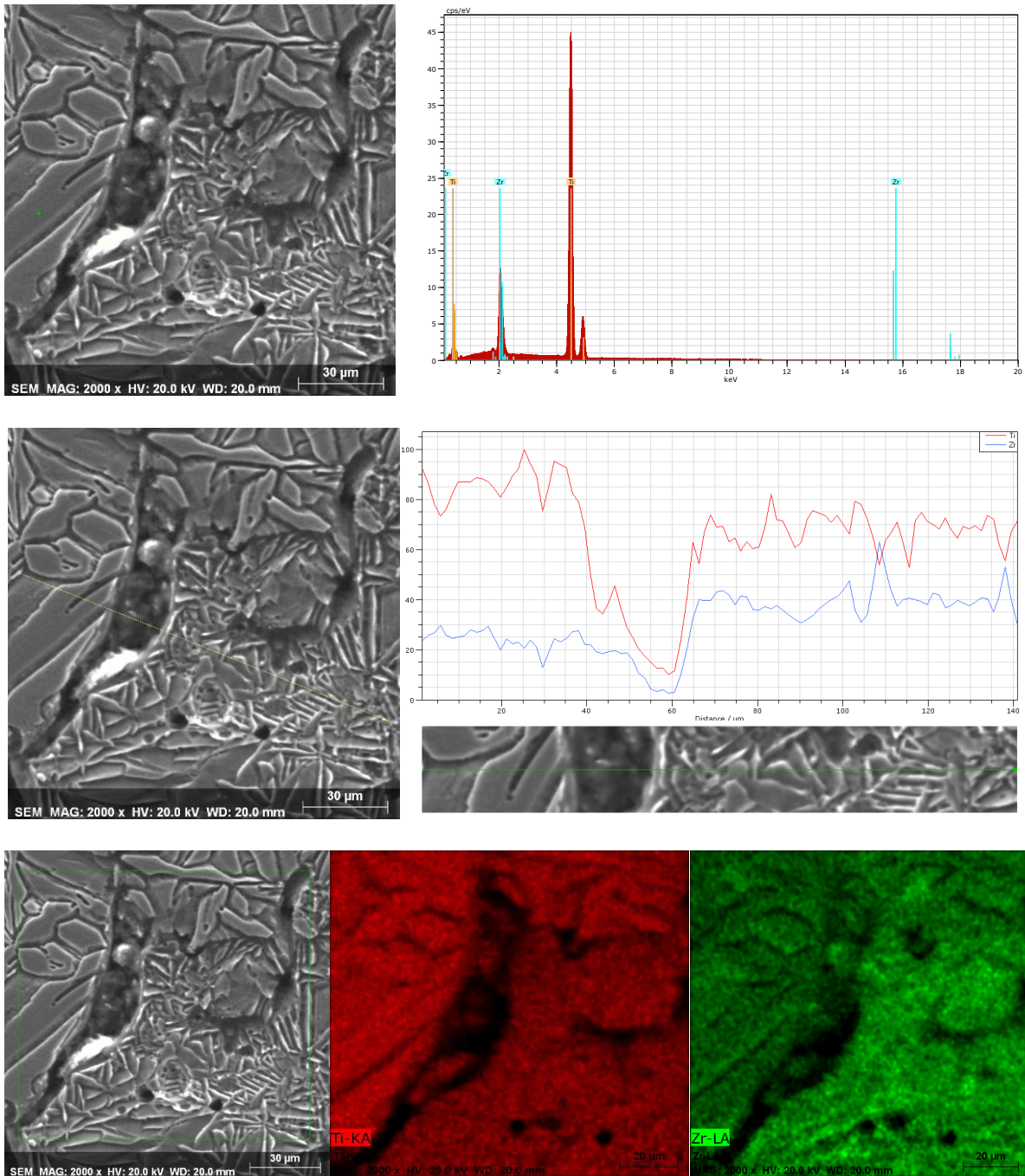
Element / br.uz.	1.		2.		3.		4.		5.		6.		7.		8.	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
Ti, at.%	82	81	81	79	77	78	77	78	76	76	79	78	80	79	81	78
Zr, at.%	18	19	19	21	23	22	23	22	24	24	23	22	20	21	19	22

Rezultati navedeni u tablici 9 pokazuju vrlo slične kemijske sastave za sve uzorke kao i to da su kemijski sastavi  $\alpha$  i  $\beta$  faze skoro identični. Dakle, ove faze predstavljaju čvrste otopine cirkonija u titanu kemijskog sastava koji odgovara kemijskom sastavu legure.

Na slikama 35 – 42 prikazani su grafički rezultati EDS analize u točki, analize po liniji te tzv. „mapping“ analize.

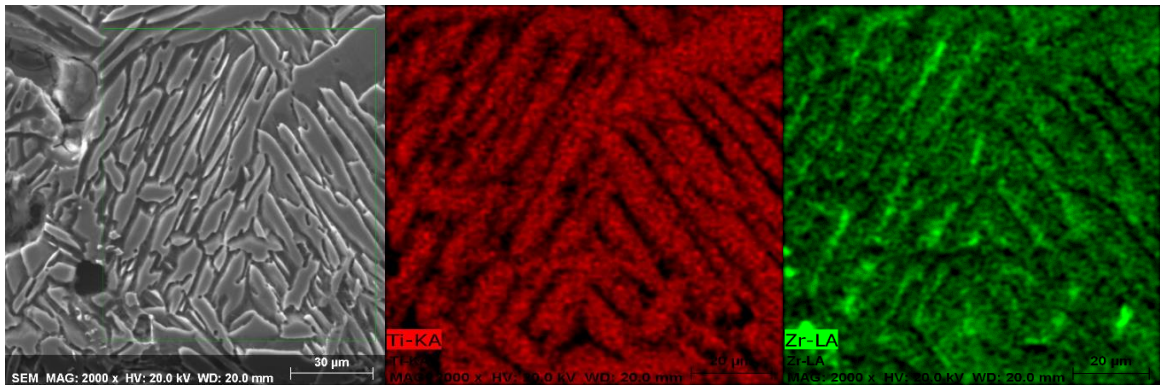
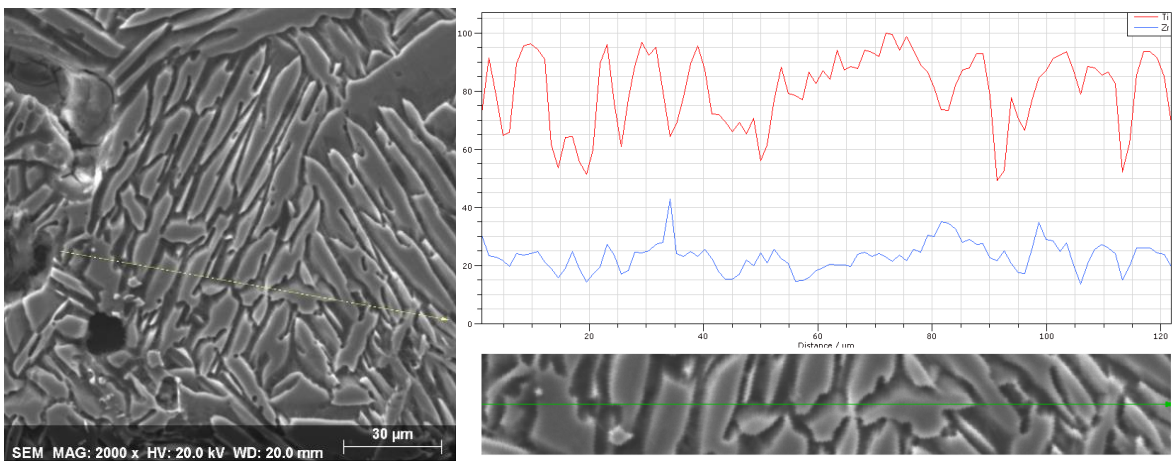
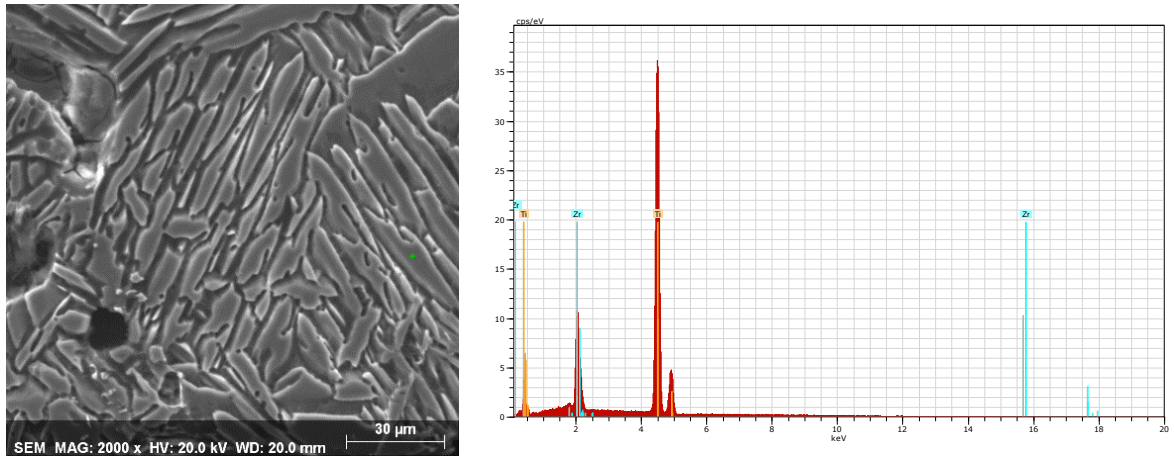
EDS spektar uzorka 1 pokazuje prisutnost samo titana i cirkonija, što ukazuje na pravilnu pripremu uzorka, dakle bez kontaminacije ili oksidacije. Analiza po liniji pokazuje prilično ravnomjernu koncentraciju titana i cirkonija u objema fazama, dok prikaz raspodjele tih elemenata, tzv. mapping analiza to potvrđuje.



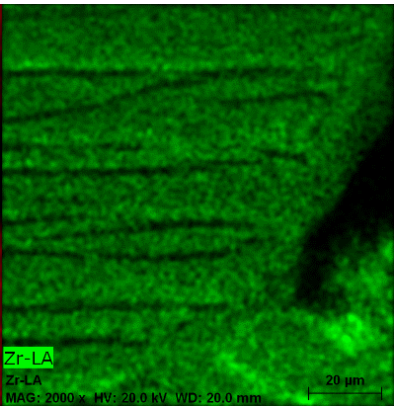
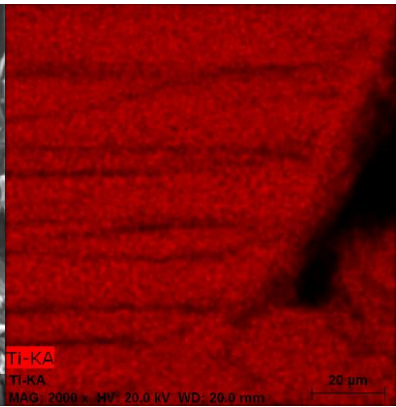
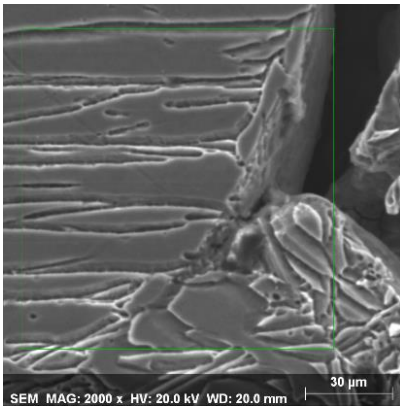
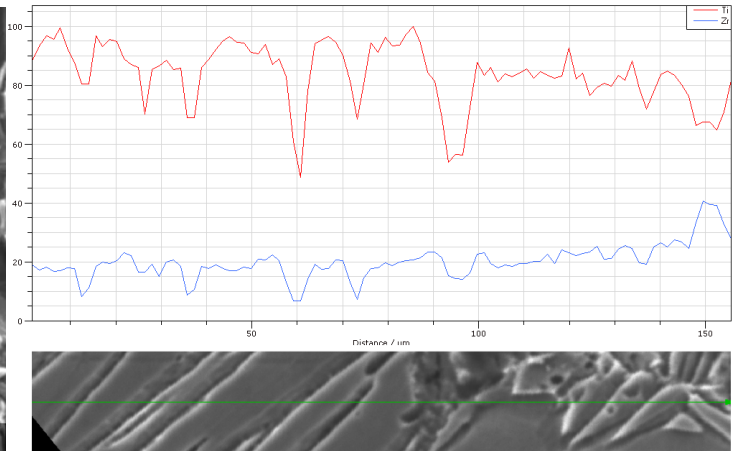
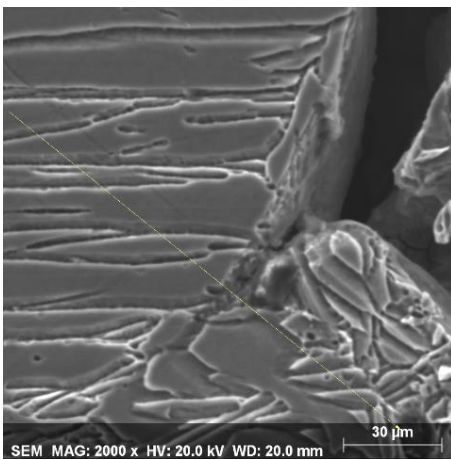
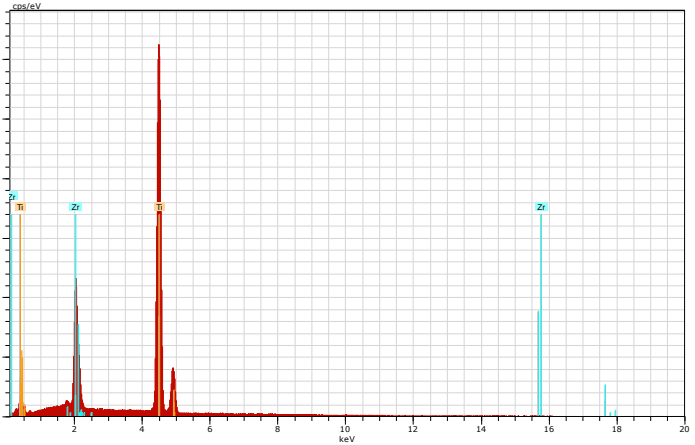
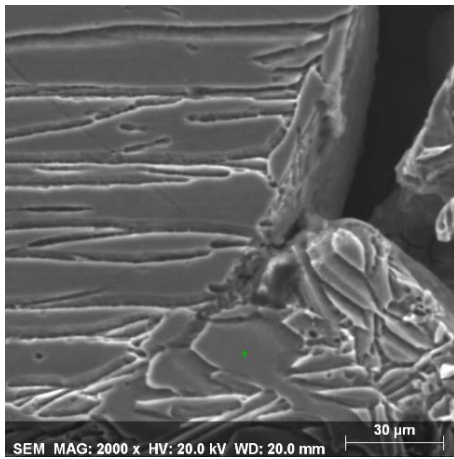


Slika 35. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 1

EDS spektar dobiven analizom uzorka 2 u točki te analiza po liniji pokazuju kao i kod uzorka 1 prisutnost samo titana i cirkonija te ujednačenu prosječnu koncentraciju prisutnih elemenata u fazama. Međutim, iz prikazane raspodjele elemenata vidljivo da je na određenim mjestima lamela povećana koncentracija cirkonija. Isto vrijedi i za uzorke 3, 4, 5, 6 i 7 (slike 37 – 41).

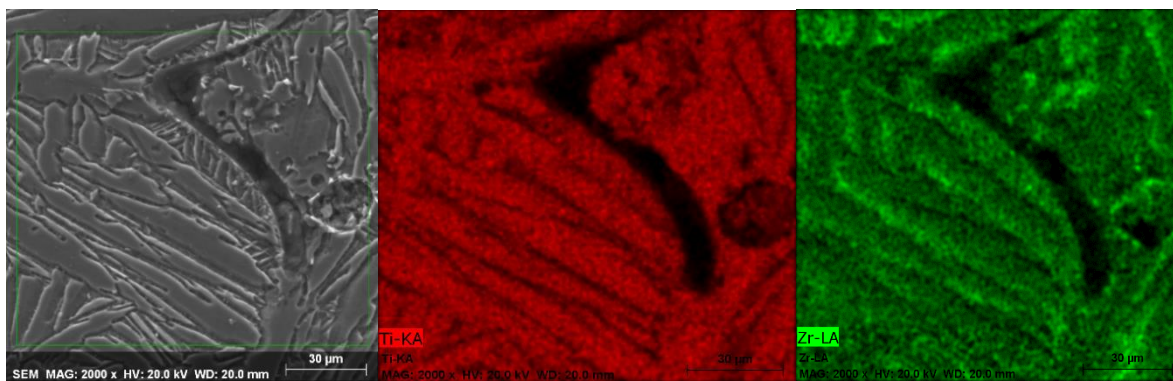
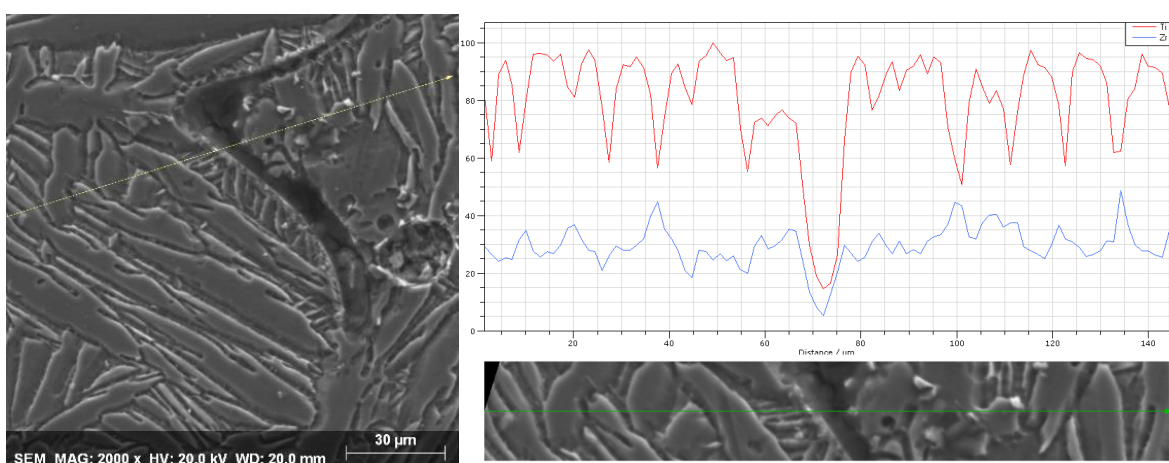
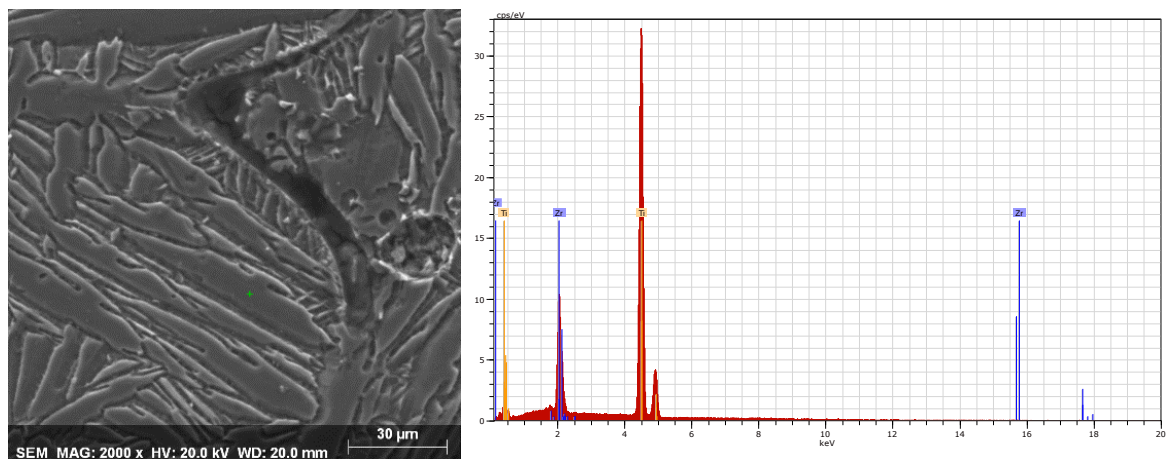


Slika 36. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 2

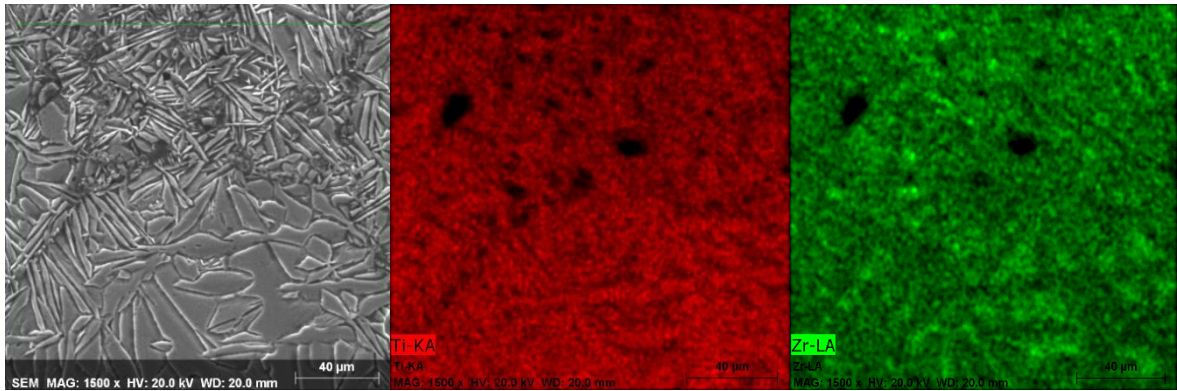
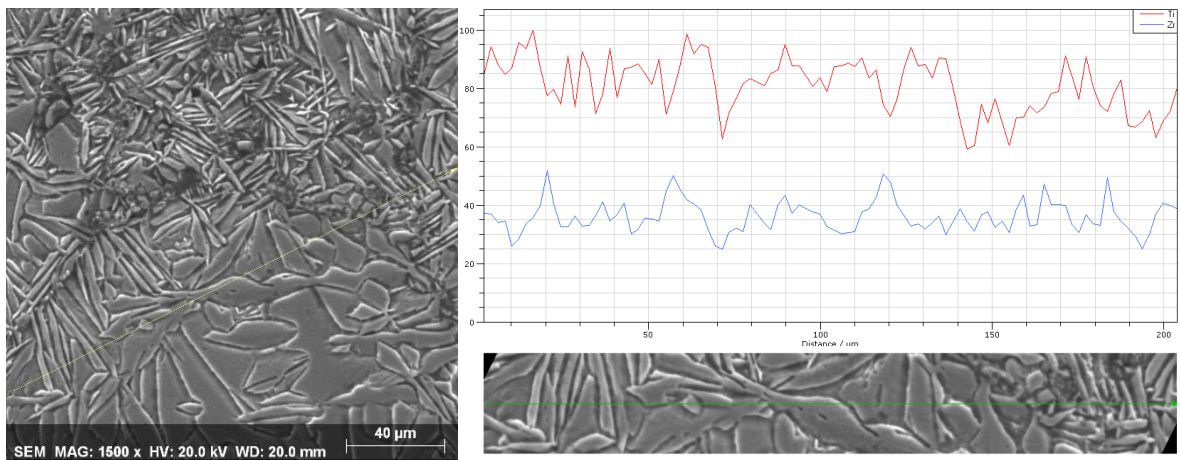
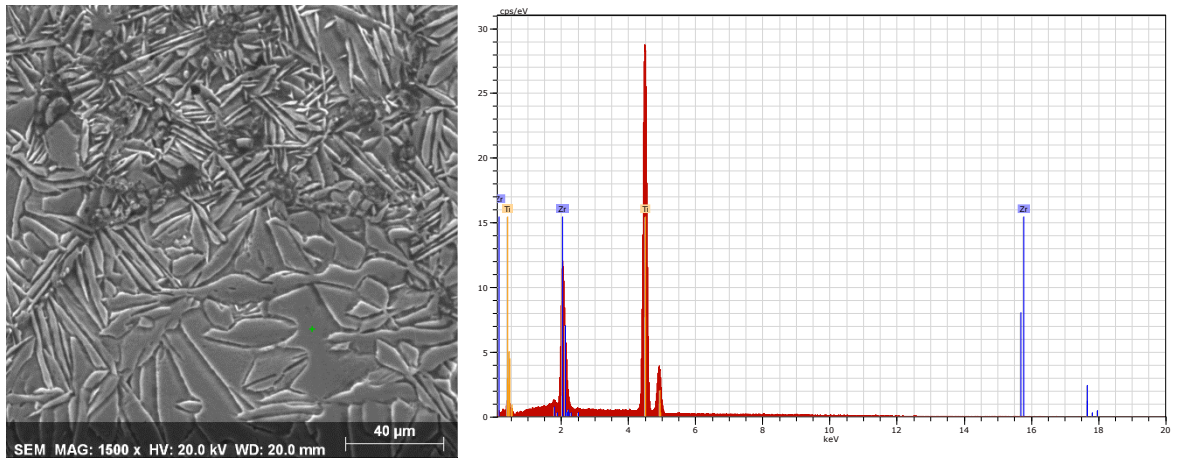


Slika 37. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 3

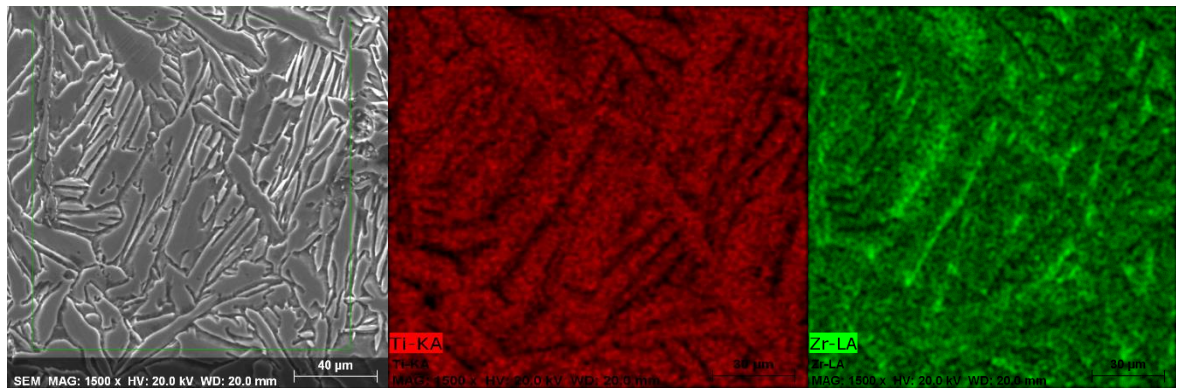
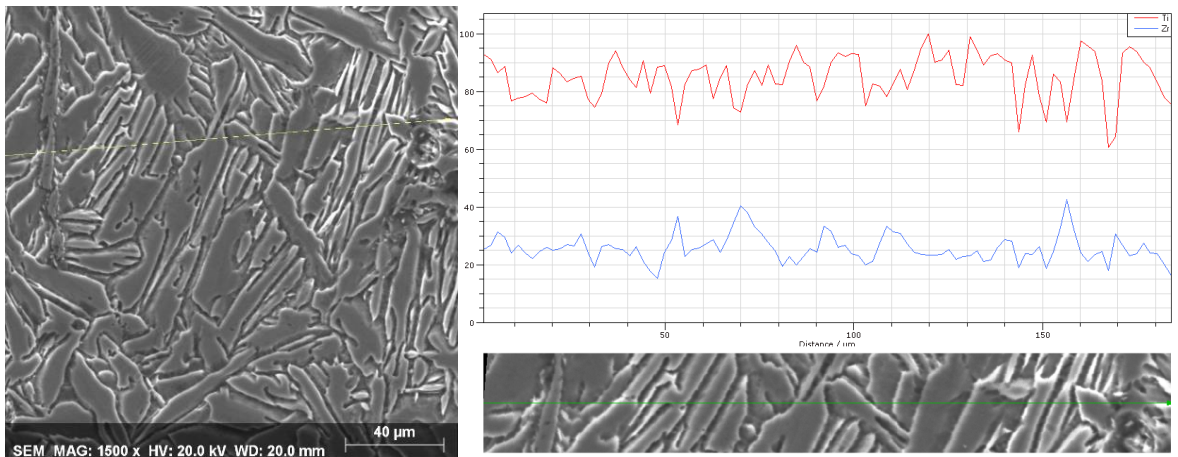
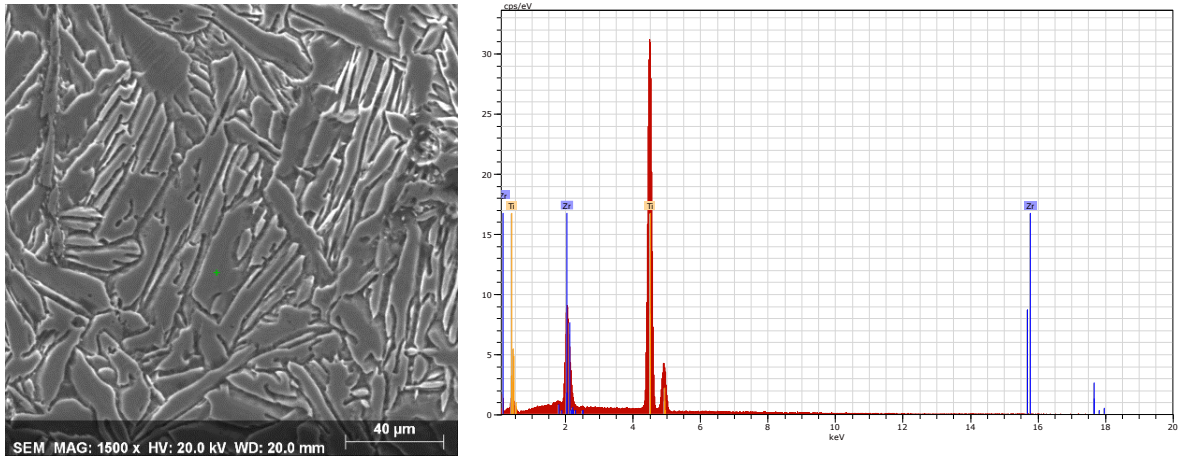




Slika 38. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 4

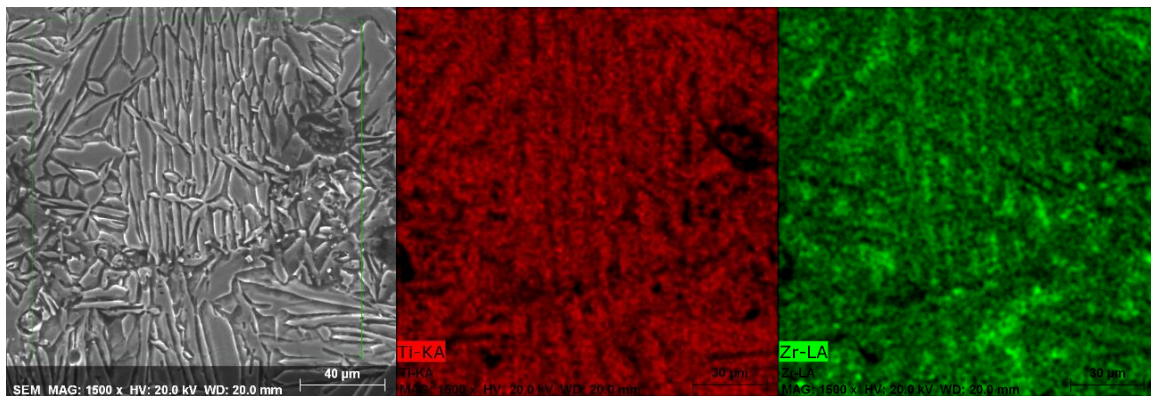
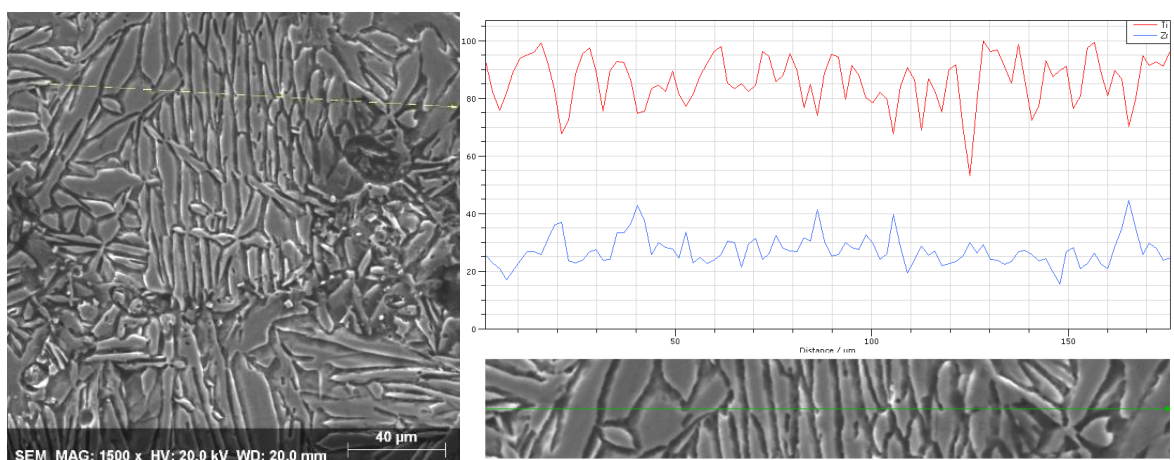
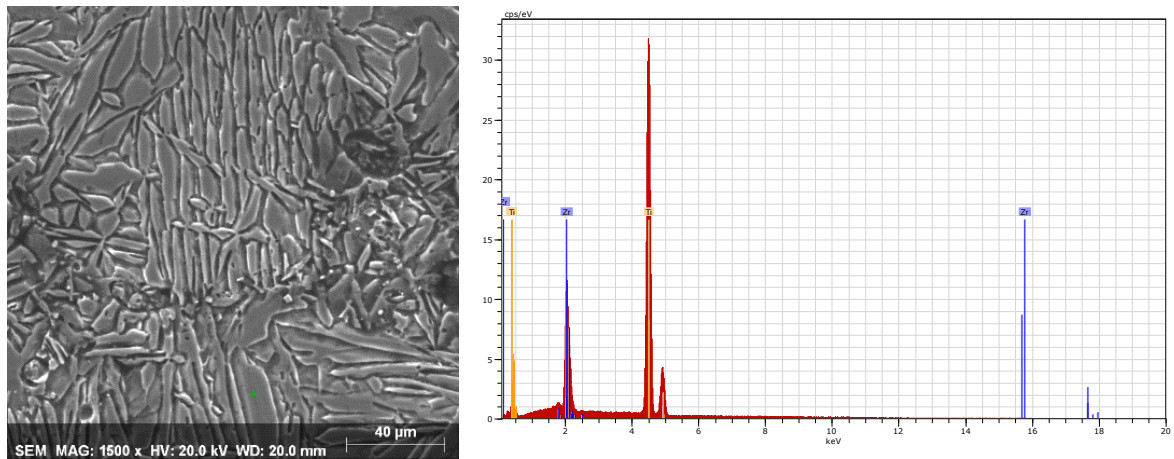


Slika 39. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 5



Slika 40. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 6

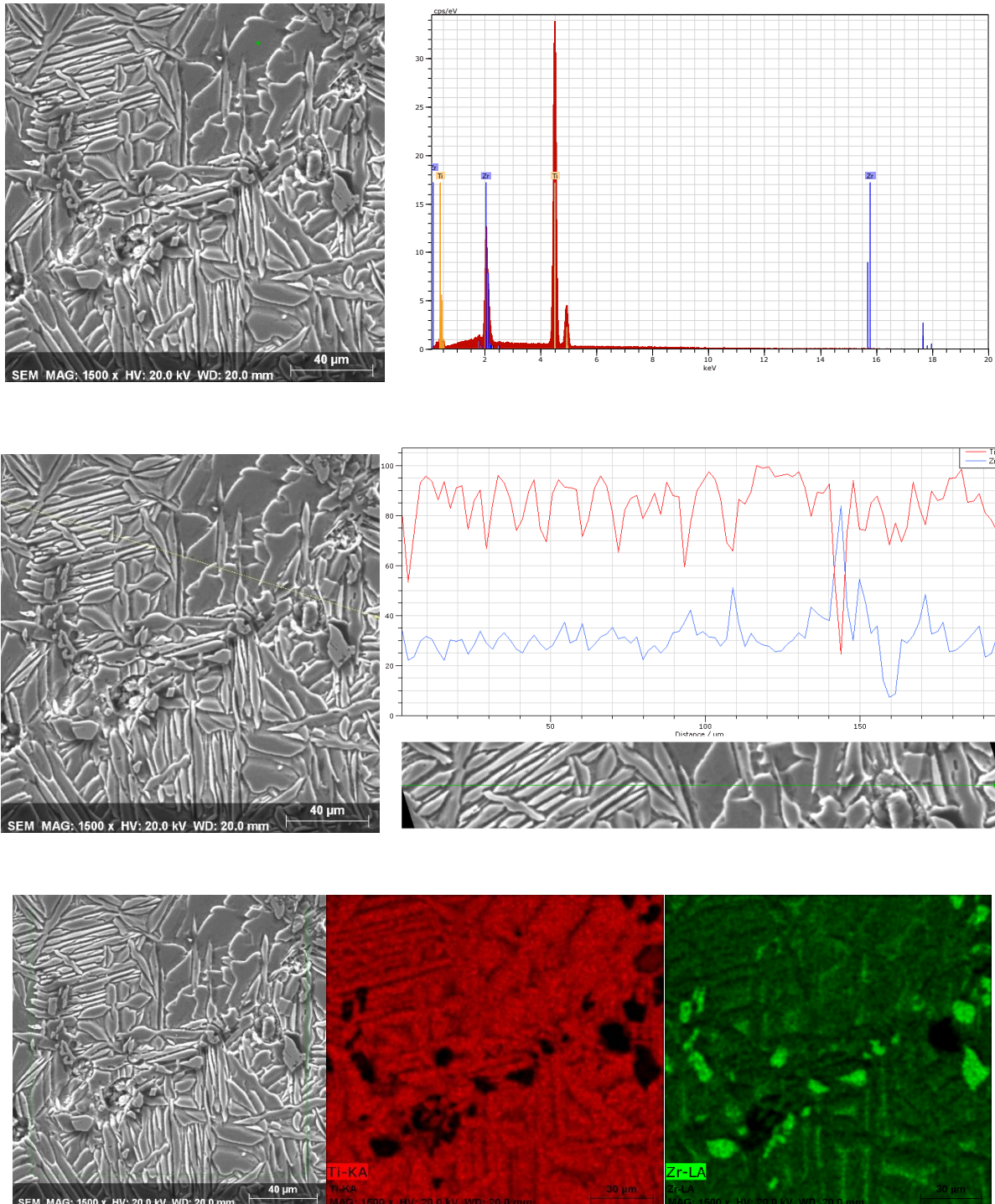




Slika 41. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 7

Situacija je ista i za uzorak 8 (slika 42) što se tiče EDS spektra i analize po liniji. Međutim, mapping analiza uz povećanu koncentraciju cirkonija na pojedinim lamelama pokazuje i čestice praha cirkonija, što ukazuje na to da uslijed neodgovarajućih procesnih parametara, prvenstveno miješanja, jer je ovaj uzorak sinteriran na višoj temperaturi, nije došlo do otapanja cirkonijevih čestica odnosno do homogenizacije kemijskog sastava te da proces difuzije nije u potpunosti završen. Slično je dobiveno i u radu Comparative study on Ti-Nb binary alloys fabricated through spark plasma sintering and conventional P/M routes

for biomedical application od R. Karre, B. K. Kodli, A. Rajendran, J. N. Pattanayak, K. Ameyama, S. R. Dev [32]. Ovakvo nepotpuno otapanje može se povezati s krhkošću cirkonijevih čestica u odnosu na titanove, s obzirom na to da površina duktilnijih čestica je obično prevučena česticama koje su krhke. Ako se uzmu u obzir rezultati kvalitativne EDS analize koja je pokazala prisutnost samo titana i cirkonija, kontaminacija praškaste mješavine koja bi mogla biti uzrok nedovršene difuzije može se isključiti.



Slika 42. EDS spektar, analiza po liniji i raspodjela titana i cirkonija u uzorku 8



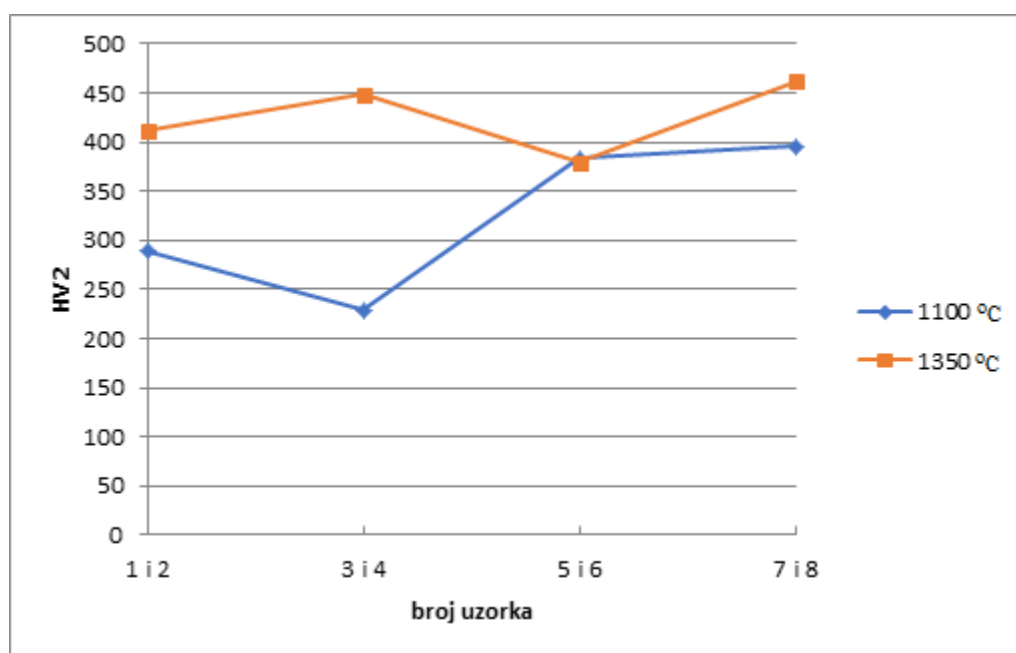
#### 4.7. Određivanje mikrotvrdoće

Mikrotvrdoća uzoraka nakon sinteriranja određena je na poliranim uzorcima metodom po Vickersu (HV2). Mjerenja su provedena na svakom uzorku na 5 različitih mjesta, a nakon toga je izračunata srednja vrijednost. Rezultati određivanja mikrotvrdoće prikazani kao srednje vrijednosti navedeni su u tablici 10.

Tablica 10. Mikrotvrdoća (HV2) sinteriranih uzoraka

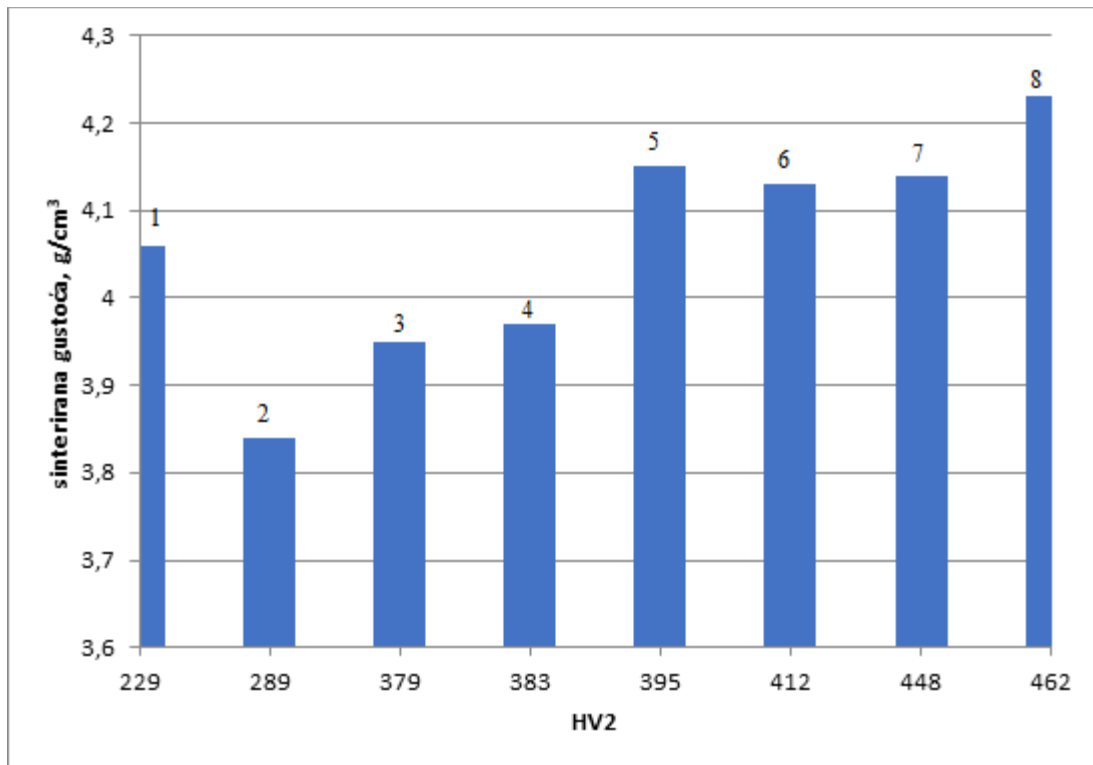
Br.uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
HV2	289	412	229	448	383	379	395	462

Ovi podaci pokazuju da su vrijednosti mikrotvrdoće u rasponu od 229 do 462 HV. Također je jasno vidljivo da su vrijednosti HV2 niže za uzorke sinterirane na nižoj temperaturi (slika 43), što je u skladu s činjenicom da se s povišenjem temperature sinteriranja, a zbog povećanja gustoće odnosno zgušnjavanja, povećava i tvrdoća. Naime, sinteriranje na višim temperaturama potiče dodatno vezivanje čestica i potpunije legiranje zbog većih brzina difuzije i prijenosa mase.



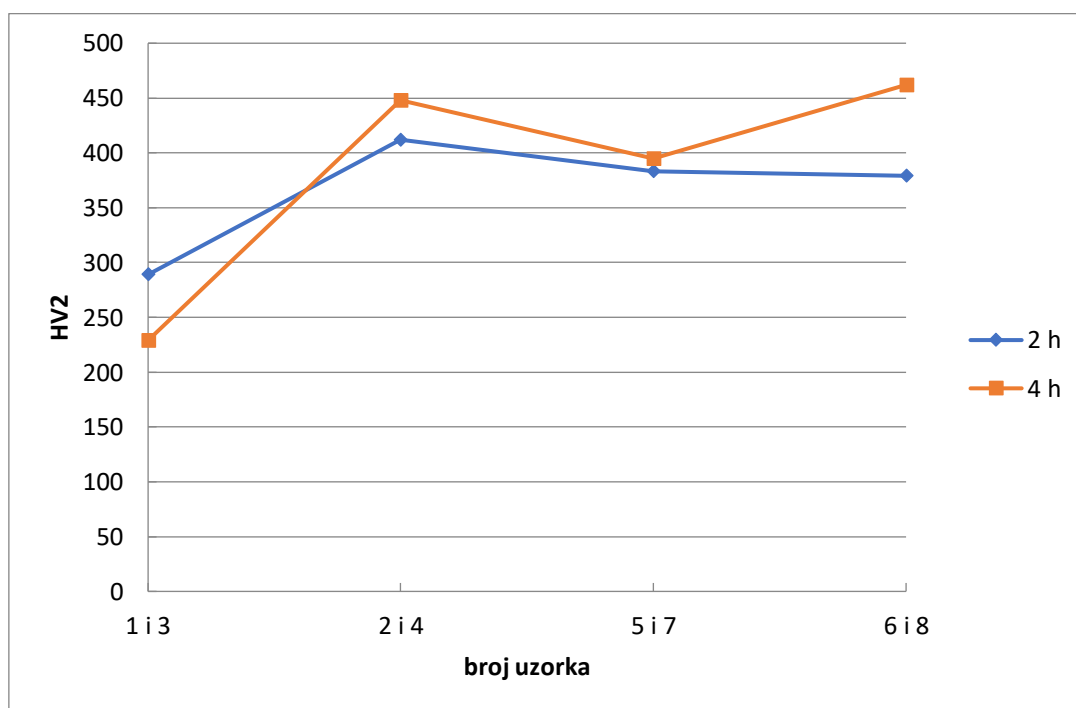
Slika 43. Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja

Ako se rezultati navedeni u tablici 10 razmotre u ovisnosti o vrijednostima gustoća nakon sinteriranja, što je grafički prikazano na slici 44, uočava se da se vrijednosti mikrotvrdoće povećavaju sa sinteriranom gustoćom. Iznimka je uzorak 3 (HV2 = 229), koji unatoč višoj sinteriranoj gustoći ima nižu vrijednost mikrotvrdoće. To se može objasniti nehomogenim kemijskim sastavom uslijed nedovoljno dugog vremena miješanja polaznih prahova pri stvaranju praškaste mješavine.



Slika 44. Ovisnost mikrotvrdoće o sinteriranoj gustoći

Razmatrajući ovisnost mikrotvrdoće o vremenu sinteriranja (slika 45) može se uočiti da je dulje vrijeme sinteriranja povoljnije za postizanje viših vrijednosti mikrotvrdoće.



Slika 45. Ovisnost tvrdoće o vremenu sinteriranja

## 5. Zaključak

U ovom radu proizvedeno je 8 uzoraka titan-cirkonij legure kemijskog sastava  $TiZr_{20}$  tehnologijom metalurgije praha. Odgovarajućim metodama karakterizacije dobiveni su i analizirani rezultati iz kojih možemo zaključiti sljedeće:

- kod uzoraka kod kojih je primijenjen manji tlak prešanja, gubitak praha je nešto veći,
- kod primjene većeg tlaka dobivene su u prosjeku niže vrijednosti dimenzija otpresaka,
- vrijednost gustoće otpresaka ovisi o tlaku kojim su kompaktirani, manja je vrijednost ukoliko je niži tlak, a veća ukoliko je tlak viši,
- kompresibilnost praškaste smjese se povećava s povećanjem tlaka kompaktiranja,
- nakon sinteriranja vrijednosti gustoće su niže u odnosu na one prije sinteriranja,
- za postizanje viših vrijednosti sinterirane gustoće povoljnija je viša temperatura sinteriranja kao i duže vrijeme sinteriranja,
- koeficijent zgušnjavanja je niži za uzorke kompaktirane višim tlakom, a njegova vrijednost se povećava s porastom temperature sinteriranja,
- promjena volumena je izraženija nakon sinteriranja na višoj temperaturi, ali i pri kraćem vremenu,
- poroznost je manja kod uzoraka prešanih višim tlakom; može se smanjiti sinteriranjem na višoj temperaturi u duljem vremenu,
- mikrostruktura svih uzoraka nakon sinteriranja je dvofazna te se sastoji od isprepletenih lamela  $\alpha$  i  $\beta$  faze, koje predstavljaju čvrste otopine cirkonija u titanu kemijskog sastava koji odgovara kemijskom sastavu legure,
- povišenjem temperature sinteriranja povećava se i mikrotvrdoća,
- dulje vrijeme sinteriranja povoljnije je za postizanje viših vrijednosti mikrotvrdoće.

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da je primijenjenim procesnim parametrima moguće proizvesti sinteriranu leguru titana s dodatkom 20 at.% cirkonija koja bi se mogla primjenjivati u dentalnoj medicini s time da bi se veća pažnja trebala obratiti na vrijeme miješanja polaznih prahova u smislu njegovog produljenja.

## 6. Literatura

- [1] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li and Y. Li, New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications, *Materials*, 7 (2014), 1709-1800
- [2] M. Šnajdar Musa, Razvoj titan-magnezij kompozita za biomedicinsku primjenu, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [3] Z. J. Wally, W. Van Grunsven, F. Claeysens, R. Goodall, G.C. Reilly, Porous Titanium for Dental Implant Applications, *Metals*, 5 (2015), 1902-1920
- [4] M. Bönisch, M. Calin, T. Waitz, A. Panigrahi, M. Zehetbauer, A. Gebert, W. Skrotzki, J. Eckert, Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys, *Science and Technology of Advanced Materials*, 14 (2013) 5, 1-9
- [5] G. Adamek, Mechanical Alloying of Ti-20Ta-20Nb-(10-20)Mg Alloys, *Acta Physica Polonica A*, 126 (2014) 4, 871-874
- [6] C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [7] <http://www.galleries.com/titanium> (14.01.2021.)
- [8] <http://www.mineralscollector.com/ilmenit-11793.html> (14.01.2021)
- [9] T. Razum, Prionjivost nanostrukturiranih keramičkih prevlaka, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [10] <https://www.chemei.com/cms/10180.html> (20.04.2021.)
- [11] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala II, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [12] V. Jerolimov, Osnove stomatoloških materijala, Sveučilište u Zagrebu Stomatološki fakultet, Zagreb, 2005.
- [13] <https://www.thoughtco.com/metal-profile-titanium-2340158> (14.01.2021.)
- [14] C. A. F. Pintão, D.R.N. Correa, C.R. Grandini, Torsion modulus as a tool to evaluate the role of thermo-mechanical treatment and composition of dental Ti–Zr alloys, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (2019) 5, 4631-4641
- [15] W. Ho, W. Chen, S. Wu, H. Hsu, Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 190 (2008) 10, 3179-3186
- [16] Z. Yu, L. Yuxuan, Y. Xianjin, C. Zhenduo, Z. Shengli, Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of  $Ti_{75-x}Nb_{25}Zr_x$  ( $x = 0-6$ ) alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 486 (2009) 628–632
- [17] Y. Ikarashi, K. Toyoda, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka, T. Tsuchiya, Improved Biocompatibility of Titanium–Zirconium (Ti–Zr) Alloy: Tissue Reaction and Sensitization to Ti–Zr Alloy Compared with Pure Ti and Zr in Rat Implantation Study, *Materials Transactions*, 46 (2005) 10, 2260-2267
- [18] H. Baker, Alloy Phase diagrams, ASM Handbook, Vol.3, ASM International, Ohio, 2006.
- [19] P. Bicudo, J. Reis, A. M. Deus, L. Reis, M. F. Vaz (2016.), Mechanical behaviour of dental implants, XV Portuguese Conference on Fracture, *Procedia Structural Integrity*, 1 (2016), 26-33
- [20] C. N. Elias, J. H. C. Lima, R. Valiev, and M. A. Meyers, Biomedical Applications of Titanium and its Alloys, *Biological Materials Science* (2008), 48-49.
- [21] C. N. Elias, M. A. Meyers, R. Z. Valiev, S. N. Monteiro, Ultrafine grained titanium for biomedical applications: An overview of performance, *Journal of Materials Research and Technology*, 2 (2013) 4, 340-350
- [22] S. A. Tsukerman, Powder Metallurgy, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1965.

- [23] [https://thelibraryofmanufacturing.com/pressing\\_sintering.html](https://thelibraryofmanufacturing.com/pressing_sintering.html) (11.04.2021.)
- [24] Lj. Slokar, Metalurgija praha i sinter materijali, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [25] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&LN=EN&site=ktn&NM=238> (11.04.2021.)
- [26] S. Ebnesajjad, Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding, 2014.
- [27] <https://static2.olympus-lifescience.com/data/olympusmicro/primer/microscopy.pdf?rev=3869> (16.05.2021)
- [28] J. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Third Edition, Springer, USA, 2003.
- [29] [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-4919-2\\_12](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-4919-2_12) (16.05.2021.)
- [30] [https://www.indentec.com/downloads/info\\_vickers\\_test.pdf](https://www.indentec.com/downloads/info_vickers_test.pdf) (25.05.2021.)
- [31] M. Laska, J. Kazior, Influence of Various Process Parameters on the Density of Sintered Aluminium Alloys, Acta Polytechnica, 50 (2012) 4, 93 -95
- [32] R. Karre, B. K. Kodli, A. Rajendran, J. N. Pattanayak, K. Ameyama, S. R. Dev, Comparative study on Ti-Nb binary alloys fabricated through spark plasma sintering and conventional P/M routes for biomedical application, Materials Science and Technology C, 94 (2019), 619-627

## **Životopis**

### **Osobni podatci**

Ime i prezime: Luka Komljenović  
Datum i mjesto rođenja: 19. studeni 1994., Sisak  
Adresa: Augusta Cesarca 115, 44000 Sisak  
Telefon: 098/91-25-744  
E-mail: [luka.komljenovic1@gmail.com](mailto:luka.komljenovic1@gmail.com)

### **Obrazovanje**

2001. – 2009. – Osnovna škola Viktorovac Sisak  
2009. – 2013. – Tehnička škola Sisak, tehničar za računalstvo  
2014. – 2018. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo  
2018. - Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

### **Vještine**

Strani jezik: Engleski jezik  
Rad na računalu, upoznat sa operativnim sustavima Android i Windows, dobro poznavanje Microsoft Office paketa  
Vozačka dozvola: B kategorija  
Zadnji put korištena: trenutno

### **Radno iskustvo**

Sisak Stan d.o.o. (uredski posao) – Student servis  
Škola klizanja – Student servis  
Tehno 2000 d.o.o. (prodaja mobitela i dodatne opreme, sklapanje ugovora) – Student servis  
Zagrebačka pivovara (slagač polica) – Student servis  
Fero-Term (prodavač)  
Sisak Stan d.o.o. – iznajmljivanje stanova, garsonjera i garaža, održavanje nasada lješnjaka

### **Ostalo**

Aktivni igrač hokeja na ledu, član KHL Sisak