

Prešanje i karakterizacija praškaste Ti-Cu mješavine

Rajić, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:115:597102>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-01**



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](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Iva Rajić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Iva Rajić

PREŠANJE I KARAKTERIZACIJA PRAŠKASTE Ti-Cu MJEŠAVINE

DIPLOMSKI RAD

Mentorica: prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić

Stručna voditeljica: Magdalena Jajčinović, mag. ing. met.

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - predsjednik
2. 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 2023.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

◆ FAKULTETSKO VIJEĆE ◆

KLASA: 602-03/23-05/04

URBROJ: 2176-78-23-01-155

Sisak, 13. rujna 2023.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 20. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 11. redovitoj sjednici u akad. god. 2022./2023. od 13. rujna 2023. godine (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi sljedeću

ODLUKU

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

I.

Studentici u redovitom statusu sveučilišnog diplomskog studija *Metalurgija* **IVI RAJIĆ** (0124124423) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Prešanje i karakterizacija praškaste Ti-Cu mješavine" ("Pressing and characterization of the powdered Ti-Cu mixture") imenuje se **prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić**, a za stručnu voditeljicu **Magdalena Jajčinović, mag. ing. met.**

II.

Studentici 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. prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. doc. dr. sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica.

Za zamjensku članicu imenuje se izv. prof. dr. sc. Martina Lovrenić-Jugović, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.

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 Iva Rajić
- 5 x mentorica, stručna voditeljica, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Knjižnica
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana

Vršitelj dužnosti dekana
Metalurškog fakulteta

Prof. dr. sc. Nikola Mrvac

Ivanović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: iva
PREZIME: Rajić
MATIČNI BROJ: M-117/21

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:

PREŠANJE I KARAKTERIZACIJA PRAŠKASTE Ti-Cu MJEŠAVINE

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

Sisak, 9. rujna 2023.

(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.

Zahvaljujem se svim profesorima na Metalurškom fakultetu na prenesenom znanju, kolegama i kolegicama na potpori te bi se posebno zahvalila mentorici prof. dr. sc. Ljerki Slokar Benić i asistentici Magdaleni Jajčinović mag. ing. met. na uloženom trudu, raznim korekcijama i izdvojenom vremenu pri izradi diplomskog rada.

Također se zahvaljujem gospodi iz tvrtke Alas-Info Jadranku Šubiću, dipl. ing. i Vladi Rožiću, dipl. Ing. na nesebičnoj pomoći pri pripremi praškastih mješavina i prešanju.

Zahvaljujem se svojim roditeljima, braći, prijateljicama i dečku Ivanu na ogromnoj podršci tijekom studiranja. 😊

Istraživanja za izradu ovog rada provedena su u okviru Institucijskog projekta FPI-124-LjSB Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, i na opremi nabavljenoj u okviru infrastrukturnog projekta VIRTULAB – Integrirani laboratorij za primarne i sekundarne sirovine, KK.01.1.1.02.0022.

SAŽETAK

PREŠANJE I KARAKTERIZACIJA PRAŠKASTE Ti-Cu MJESAVINE

Zbog svojih poželjnih svojstava legure titana su pronašle svoju primjenu u raznim industrijama, međutim zbog visoke cijene proizvodnje, sve se više razvijaju nove metode i tehnike proizvodnje nekih ekonomičnijih legura titana. Titan i titanske legure intenzivno se koriste u biomedicinskim primjenama zbog svoje izvrsne biokompatibilnosti i mehaničkih svojstava. Cilj ovog rada je ekonomičnim postupkom metalurgije praha kao što je miješanje u kugličnom mlinu i prešanje, proizvesti leguru $Ti_{96}Cu_4$ s potencijalom za biomedicinsku primjenu. Stoga će se analizirati utjecaj procesnih parametara (vrijeme miješanja i tlak kompaktiranja) na mikrostrukturne značajke legure kao bi se odredili odgovarajući parametri za postizanje homogene i kompaktne legure. Dobiveni rezultati pokazuju da je uz malu korekciju primjenjenih tehnoloških parametara kao što je vrijeme miješanja praškastih elementarnih prahova titana i bakra moguće proizvesti zadovoljavajući otpresak $Ti_{96}Cu_4$ legure.

Cljučne riječi: titan, bakar, legure titana, metalurgija praha, mikrostruktura, karakterizacija

ABSTRACT

PRESSING AND CHARACTERIZATION OF THE POWDERED Ti-Cu MIXTURE

Due to the favorable properties of titanium alloys, they have found their application, however, due to the high cost of production, new methods and techniques for the production of more economical alloys are increasingly being developed. Titanium and titanium alloys are extensively used in biomedical applications due to their excellent biocompatibility and mechanical properties. The aim of this work is to produce a $Ti_{96}Cu_4$ alloy with potential for biomedical applications using an economical powder metallurgical process such as mixing in a ball mill and pressing. Therefore, the influence of the process parameters (mixing time and compaction pressure) on the microstructural characteristics of the alloy is analysed in order to determine the appropriate parameters for achieving a homogeneous and compact alloy. The obtained results show that with a small correction of the applied technological parameters, such as the mixing time of the powdered elemental titanium and copper powders, a satisfactory compact can be produced from the $Ti_{96}Cu_4$ alloy.

Key words: titanium, copper, titanium alloys, powder metallurgy, microstructure, characterization

POPIS SLIKA

Slika 1. Prvi ruski novčići izrađeni od platine po metodi P. G. Sobolevskog [4]

Slika 2. Osnovni procesi metalurgije praha [8]

Slika 3. Primjer različitih oblika čestica mogućih s metalurškim prahom [9]

Slika 4. Uređaji za miješanje i umiješavanje: a) rotirajući bubanj, b) rotirajući dvostruki konus, c) pužna miješalica i d) miješalica s oštricama [10]

Slika 5. Ciklus prešanja: (1) punjenje matrice prahom, učinjeno automatskim dopremanjem u proizvodnji, (2) početni i (3) završni položaj gornjeg i donjeg žiga tijekom prešanja i (4) izbacivanje otpreska (zeleni komad) [10]

Slika 6. (1) Spajanje čestica započeto na kontaktnim točkama; (2) kontaktne točke prerastaju u "vratove"; (3) pore između čestica se smanjuju i (4) stvaraju se granice zrna između čestica [11]

Slika 7. Ruda ilmenita [14]

Slika 8. Prikaz dizajna implantata [17]

Slika 9. Fazni dijagram Ti-Cu legure [22]

Slika 10. Polazni prahovi titana i bakra

Slika 11. Odvage polaznih prahova

Slika 12. Odvagani uzorci

Slika 13. Scanning elektronski mikroskop Tescan Vega TS 5136 MM [24]

Slika 14. Shematski prikaz SEM-a [25]

Slika 15. Kuglični mlin i kuglice za miješanje

Slika 16. Hidraulična preša

Slika 17. Uređaj za brušenje i poliranje

Slika 18. Polirani uzorci

Slika 19. Mikroskop Leica Ortholux

Slika 20. Svjetlosni mikroskop Olympus GX-51

Slika 21. Lupa Olympus SZ-CTV s kamerom Promicra

Slika 22. SEM mikrografije praha a) titana i b) bakra

Slika 23. Prikaz mikrofotografije uzorka 1 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 24. Prikaz mikrofotografije uzorka 2 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 25. Prikaz mikrofotografije uzorka 3 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 26. Prikaz mikrofotografije uzorka 4 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 27. Prikaz mikrofotografije uzorka 5 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 28. Prikaz mikrofotografije uzorka 6 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 29. Prikaz mikrofotografije uzorka 7 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 30. Prikaz mikrofotografije uzorka 8 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 31. Prikaz mikrofotografije uzorka 9 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 32. Prikaz mikrofotografije uzorka 10 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 33. Prikaz mikrofotografije uzorka 11 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 34. Prikaz mikrofotografije uzorka 12 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

Slika 35. Mikrofotografije uzoraka promatrana Lupom Olympus SZ-CT

POPIS TABLICA

Tablica 1. Karakteristike titana i legura na bazi titana u usporedbi s ostalim konstrukcijskim metalnim materijalima na bazi Fe, Ni i Al [13]

Tablica 2. Karakteristike polaznih prahova

Tablica 3. Masa i dimenzije otpreska

Tablica 4. Vrijednosti gustoće otpresaka ($Ti_{96}Cu_4$)

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Metalurgija praha.....	2
2.1.1. Povijest metalurgije praha.....	2
2.1.2. Općenito o metalurgiji praha.....	3
2.1.2.1. Proizvodnja praha.....	4
2.1.2.2. Miješanje i umiješavanje praha	5
2.1.2.3. Kompaktiranje	6
2.1.2.4. Sinteriranje	7
2.2. Titan-bakar legure.....	8
2.2.1. Općenito o titanu i njegovim legurama.....	8
2.2.2. Svojstva i uporaba titanovih legura.....	10
2.2.3. Titan-bakar legura	11
3. Eksperimentalni dio.....	14
3.1. Priprema praškaste mješavine.....	14
3.1.1. Vaganje polaznih prahova.....	14
3.1.2. Scanning elektronska mikroskopija (SEM)	16
3.1.3. Miješanje i mehaničko legiranje u kugličnom mlinu.....	19
3.1.4. Jednoosno prešanje praškaste mješavine	19
3.1.5. Karakterizacija otpreska.....	20
3.1.5.1. Određivanje gustoće otpreska	20
3.1.5.2. Metalografska priprema uzorka.....	20
3.1.5.3. Analiza površine otpreska svjetlosnim mikroskopom	22
4. Rezultati i rasprava.....	24
4.1. Scanning elektronska mikroskopija.....	24
4.2. Vaganje i mjerenje dimenzije otpreska	24
4.3. Određivanje gustoće otpreska.....	25
4.4. Analiza površine otpresaka svjetlosnim mikroskopom	26
5. Zaključak.....	39
6. Literatura	40
Životopis.....	42

1. Uvod

Ovaj rad bavi se ispitivanjem legure titana s dodatkom bakara pripremljene postupcima metalurgije praha. Naime, Ti-Cu legure ističu se kao obećavajući izbori za biomedicinske primjene zahvaljujući svojim brojnim prednostima. To uključuje izuzetnu otpornost na koroziju, pouzdanu duktilnost koja osigurava stvaranje komponenti složenih oblika, ovisno o sastavu legure, značajno niži modul elastičnosti u usporedbi s alternativnim biomedicinskim legurama. Poroznost, kritični čimbenik u integraciji implantata s ljudskim tkivom i kosti, igra značajnu ulogu u učvršćivanju i poboljšanju mehaničkih svojstava implantata [1].

Metalurgija praha nudi nekoliko prednosti, uključujući mogućnost proizvodnje složenih oblika, komponenata i legura koje može biti izazovno izraditi tradicionalnim metodama taljenja i lijevanja. Posebno je korisna za stvaranje legura s preciznim kemijskim sastavom i svojstvima.

Glavni problem koji koči široku primjenu titana je njegova cijena. Titan ima visoku cijenu jer se proizvodi kompleksnim i skupim proizvodnim procesom. Jedno rješenje za ovo u smislu sniženja cijene je primjena procesa "near net shape" tj. metalurgije praha. Metalurgija praha je tehnologija koja je dala velik doprinos u posljednja tri desetljeća u razvoju učinkovitijih biomedicinskih implantata, posebno ortopedskih i dentalnih [2].

Legure titana koje sadrže bakar mogu se koristiti kao strukturni biomedicinski materijali gdje je oslobađanje iona bakra korisno za smanjenje učestalosti infekcija povezanih s kirurškim implantatima. Proizvodnja ovih legura tehnikama metalurgije praha može smanjiti proizvodne troškove [3].

Industrija često koristi titan i njegove legure zbog visoke otpornosti metala na koroziju. U usporedbi s drugim materijalima, legure titana imaju superiornu vlačnu čvrstoću, toplinsku otpornost i mehanička svojstva. Titan i njegovi kompoziti koriste se u nekoliko područja zbog svojih iznimnih svojstava, uključujući zrakoplovstvo, građevinarstvo i zdravstvenu industriju [3].

Cilj ovoga rada je u kugličnom mlinu iz prahova titana i bakra pripremiti praškastu mješavinu, otprešati ju i zatim karakterizirati u cilju utvrđivanja parametara pojedinih postupaka metalurgije praha (miješanja/mehaničkog legiranja, prešanja) sa svrhom određivanja procesnih parametara koji će rezultirati kompaktnim otpreskom.

2. Teorijski dio

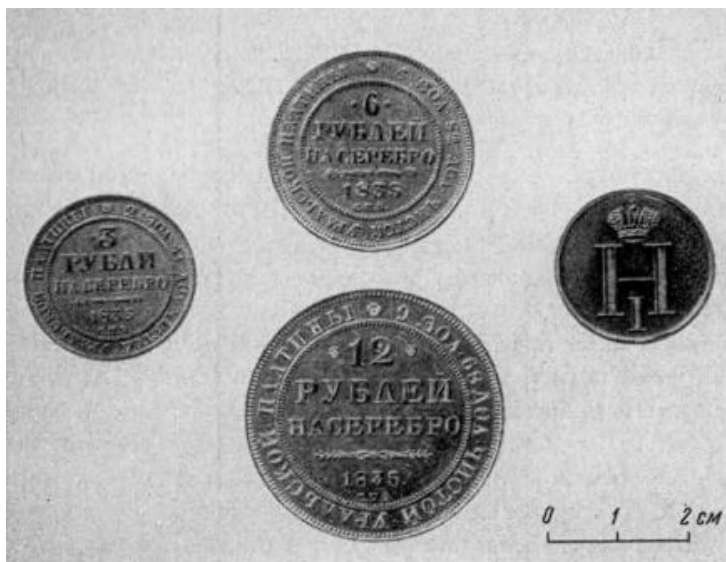
2.1. Metalurgija praha

2.1.1. Povijest metalurgije praha

Može se reći da je metalurgija praha stara koliko i piramide. Proizvodnja metalnih komponenti iz praha bila je praksa Inka za izradu nakita, dok egipatska upotreba željeznog praha datira iz 3000. pr. Kr. Još jedan raniji primjer je hram u Delhiju težine 6,5 tona, formiran od reduciranog željeznog praha između 375. i 414. godine. Tijekom 1800-ih metalurški prahovi su korišteni za izradu laboratorijskih aparata od platine. Otprilike u isto vrijeme, kovanice su izrađene od prešanog i sinteriranog bakra, srebra i olovnog praha. Jedna od glavnih prekretnica u korištenju prahova pripisuje se Coolidgeu koji je koristio volframov prah za razvoj izdržljivog filma za lampu za Edisona [4].

Prva industrijska primjena moderne metalurgije praha potekla je od istaknutog ruskog znanstvenika metalurga Petara Grigorjeviča Sobolevskog. U to su vrijeme u Rusiji na Uralu su otkrivena bogata nalazišta platine. Ruska kovnica novca odlučila je od njega kovati svoj novac. Međutim metode dobivanja kovne platine još su bile nepoznate, a za brzi razvoj industrije platine bilo je potrebno razraditi tehnologiju za njegovo dobivanje [4].

Ovaj problem je uspješno riješio P. G. Sobolevski uz pomoć V. V. Liubarskog. Okrenuvši se potpuno od taljenja platine, Sobolevski je upotrijebio pročišćenu spužvastu platinu, dobivenu kemijskom preradom prirodnih spojeva, postavio u kalup i kompaktirao prešom, zatim je zagrijavao (sinterirao) kompaktirani proizvod i ponovno ga pritisnuo. Rezultat ovog rada bio je metal promjenjenog izgleda i dobiveni su platinski novčići težine oko 6 lb (oko 2 kg) prikazani na slici 1 [4].



Slika 1. Prvi ruski novčići izrađeni od platine po metodi P. G. Sobolevskog [4]

Mnoge ranije primjene koristile su prah za proširenje raspona dostupnih materijala. Danas ovaj napor za proširenje dovodi do velikog broja materijala koji se mogu koristiti

napravljeni samo od praha, kao što su silicij karbid, renij, titan diborid, cirkonij, tantal, berilijev oksid i titan. Osim toga, većina današnjih materijala su dostupni u obliku praha, uključujući silicij, aluminij, bakar, željezo, nehrđajući čelik, broncu i porculan [4].

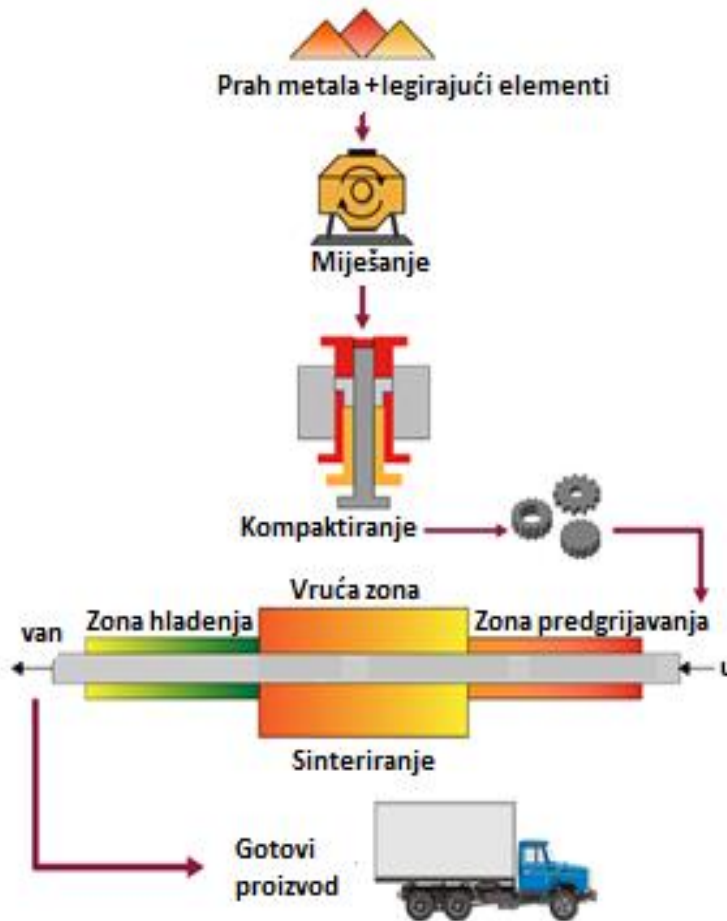
2.1.2. Općenito o metalurgiji praha

Metalurgija praha je tehnologija proizvodnje koja uključuje prešanje ili oblikovanje metalnih prahova, koji se mogu zagrijavati istovremeno ili nakon toga kako bi se proizveo kohezivni konačni proizvod. Metalurgija praha uključuje korake kao što su: proizvodnja metalnih prahova, karakterizacija prahova, miješanje i rukovanje prahovima prije kompaktiranja kao i pretvaranje prahova u korisne inženjerske oblike. Najčešće se proces oslanja na događaje koji se mogu razumjeti u smislu osnovnih zakona topline, rada i deformacije primijenjenih na prahove [5].

Proces metalurgije praha višestruko je konkurentniji od drugih metoda izrade poput lijevanja, prešanja ili strojne obrade. Metalurgija praha je izbor kada zahtjevi za čvrstoću, otpornost na trošenje ili visoke radne temperature premašuju mogućnosti legura za tlačni lijev. Metalurgija praha nudi veću preciznost, eliminirajući većinu ili sve operacije završne strojne obrade potrebne za odljevke. Izbjegava greške u lijevanju kao što su pukotine, skupljanje i inkluzije [6].

Metalurgija praha ima četiri osnovna procesa koji uključuju (slika 2):

1. pripremu praha – prije nego što se predmet može proizvesti, materijal se mora pretvoriti u prah. Različiti procesi proizvodnje takvog praha uključuju: atomizaciju, mljevenje, kemijsku reakciju, proces elektrolize itd.
2. miješanje – ovaj metalurški proces proizvodnje praha uključuje miješanje dvaju ili više materijala za proizvodnju legure visoke čvrstoće, ovisno o zahtjevima proizvoda. Miješanje osigurava ravnomjernu raspodjelu praha s dodacima, vezivima itd. kako bi se poboljšala karakteristika protoka praha, te se također lubrikanti mogu dodati u svrhu poboljšanja.
3. kompaktiranje – ovaj proces sastoji se od kompaktiranja pripremljene smjese praha u unaprijed definirane kalupe. Kompaktiranje osigurava smanjenje šupljina i povećava gustoću proizvoda. Prah se kompaktira u kalup pomoću pritiska kako bi se dobio proizvod koji se naziva zeleni kompakt.
4. sinteriranje – budući da zeleni kompakt dobiven kompaktiranjem nije toliko čvrst i ne može se koristiti kao konačni proizvod, provodi se sinteriranje. Sinteriranje se odnosi na proces zagrijavanja materijala na povišenim temperaturama kako bi se stvorila izdržljiva i robusna veza. Tipično, sinteriranje se provodi unutar temperaturnog raspona koji pada između 60-90% temperature taljenja primarnog metala [7].

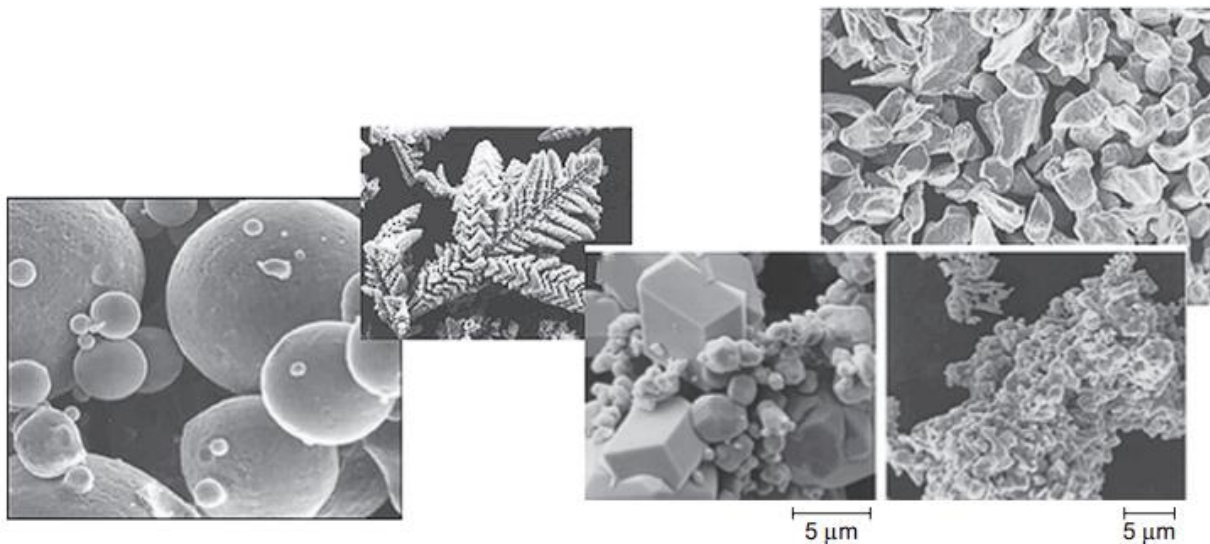


Slika 2. Osnovni procesi metalurgije praha [8]

2.1.2.1. *Proizvodnja praha*

Metalni prahovi pokazuju široku lepezu oblika i veličina, kao što je prikazano na slici 3. Ove karakteristike određene su procesom proizvodnje kojim prolaze. Postoje tri glavne metode proizvodnje metalurškog praha:

- mehanička, koja uključuje strojnu obradu, glodanje i mehaničko legiranje,
- kemijska, koja uključuje elektrolitičko taloženje, razgradnju čvrste tvari pomoću plina,
- termalna razgradnja, taloženje iz tekućine, taloženje iz plina, solid-solid reactive sinteza i
- fizička, koja uključuje tehnike atomizacije [9].



Slika 3. Primjer različitih oblika čestica mogućih s metalurškim prahom [9]

Za proizvodnju dijelova iz metalurškog praha u velikim količinama, kompaktiranje se provodi u krutim kalupima. U većini slučajeva, metalni prahovi miješaju se s mazivom (npr. etilen bisstearamidom) kako bi se smanjilo trenje među česticama tijekom kompaktiranja i olakšalo izbacivanje kompaktiranih dijelova smanjenjem trenja na sučeljima kalupa i jezgre. Metalni prahovi mogu biti elementarni prahovi (mješavine elementarnih prahova) ili mješavine elementarnih prahova s glavnim legurama ili ferolegurama, predlegurama, difuzijskim legurama ili hibridne legure [9].

2.1.2.2. Miješanje i umiješavanje praha

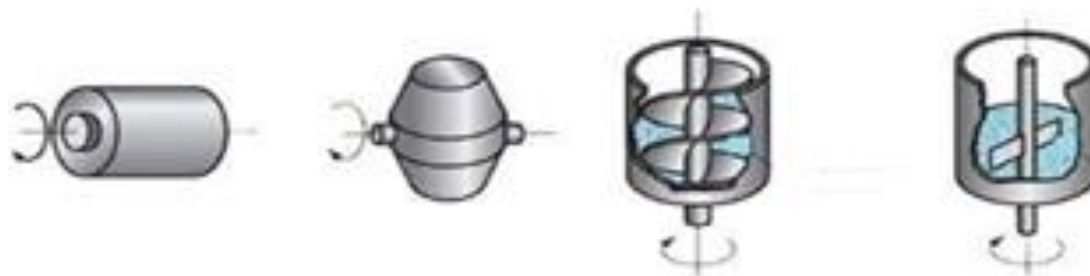
Da bi se postigli uspješni rezultati u kompaktiranju i sinteriranju, metalni prah se mora prethodno temeljito homogenizirati što uključuje umiješavanje i miješanje. Miješanje se odnosi na miješanje prahova "istog kemijskog sastava", ali moguće različite veličine čestica, dok umiješavanje se odnosi na prahove različitih kemijskih sastava koji se kombiniraju [10].

Miješanje i umiješavanje postižu se mehaničkim sredstvima. Postoje četiri mogućnosti miješanja i umiješavanja koji prikazane na slici 4:

- a) rotacija u bubnju,
- b) rotacija u dvokonusnom spremniku,
- c) miješanje u pužnoj miješalici i
- d) miješanje u miješalici s oštricama.

Postoji više informacija o ovim uređajima nego što bi se moglo pretpostaviti. Čini se da se najbolji rezultati postižu kada je posuda puna između 20% i 40%. Spremnici su obično dizajnirani s unutarnjim pregradama ili drugim načinima sprječavanja slobodnog pada tijekom miješanja praha različitih veličina, jer varijacije u brzinama taloženja između veličina rezultiraju

segregacijom - upravo suprotno od onoga što se želi kod miješanja. Vibriranje praha je nepoželjno, jer također uzrokuje segregaciju [10].

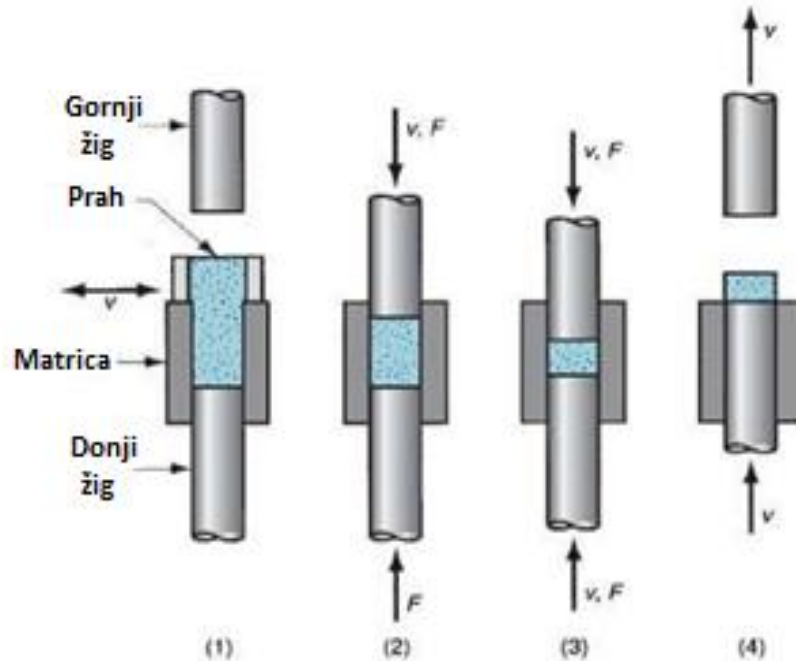


Slika 4. Uređaji za miješanje i umiješavanje: a) rotirajući bubanj, b) rotirajući dvostruki konus, c) pužna miješalica i d) miješalica s oštricama [10]

Drugi sastojci obično se dodaju metalnim prahovima tijekom koraka umiješavanja i/ili miješanja. Ovi dodaci uključuju maziva, kao što su stearati cinka i aluminijski, u malim količinama za smanjenje trenja između čestica i na stijenci kalupa tijekom zbijanja, veziva koja su u nekim slučajevima potrebna za postizanje odgovarajuće čvrstoće u prešanim, ali nesinteriranim dijelovima i sredstva za deflokulaciju, koja inhibiraju aglomeraciju praha za bolje karakteristike protoka tijekom naknadne obrade [10].

2.1.2.3. Kompaktiranje

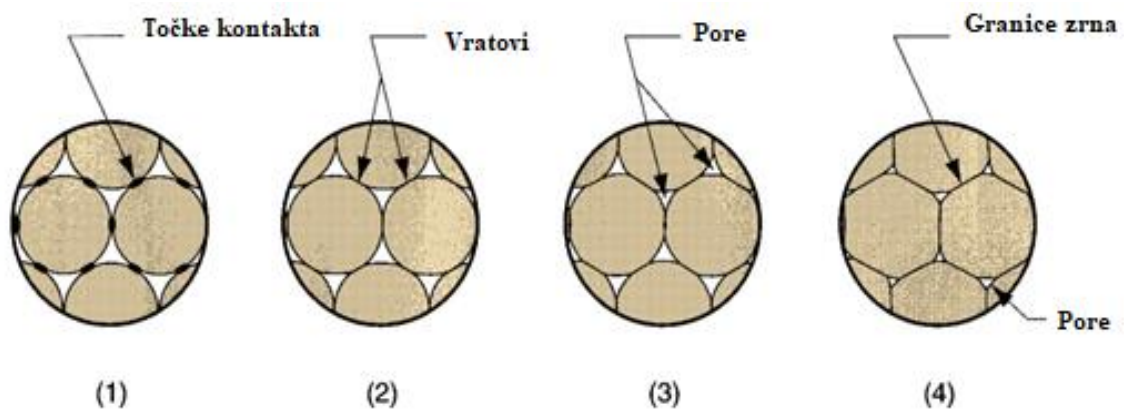
Prilikom kompaktiranja, na prah se primjenjuje velik pritisak kako bi se oblikovao u željeni oblik. Konvencionalna metoda kompaktiranja je prešanje, pri čemu žigovi istiskuju prah koji se nalazi u kalupu. Koraci u ciklusu prešanja prikazani su na slici 5. Radni dio nakon prešanja naziva se "zelenim" komadom, a riječ zeleni znači da još nije u potpunosti obrađen. Kao rezultat kompaktiranja, gustoća dijela, koja se naziva zelena gustoća, mnogo je veća od početne nasipne gustoće [10].



Slika 5. Ciklus prešanja: (1) punjenje matrice prahom, učinjeno automatskim dopremanjem u proizvodnji, (2) početni i (3) završni položaj gornjeg i donjeg žiga tijekom prešanja i (4) izbacivanje otpreska (zeleni komad) [10]

2.1.2.4. Sinteriranje

Nakon prešanja, uzorku nedostaje čvrstoća i tvrdoća, lako se mrvči pod malim naprezanjima. Sinteriranje uključuje prijenos mase čestica kako bi se stvorili "vratovi", koji naknadno transformiraju u granice zrna kao što je prikazano na slici 6.



Slika 6. (1) Spajanje čestica započeto na kontaktnim točkama; (2) kontaktne točke prerastaju u "vratove"; (3) pore između čestica se smanjuju i (4) stvaraju se granice zrna između čestica [11]

Glavni mehanizam kojim se to događa je difuzija, iako može doći i do plastičnog tečenja. Tada dolazi do skupljanja tijekom sinteriranja, a kao rezultat dolazi do smanjenja veličine pora, to uvelike ovisi o gustoći zelene kompaktirane mase, što pak ovisi o tlaku koji se koristi tijekom kompaktiranja. Obrada se obično provodi na temperaturama 70-90 % apsolutne temperature tališta metala [11].

2.2. Titan-bakar legure

2.2.1. Općenito o titanu i njegovim legurama

Titan je kemijski element sa simbolom Ti i atomskim brojem 22. U prirodi se nalazi kao oksid, a može se reducirati u sjajni prijelazni metal srebrne boje, niske gustoće i velike čvrstoće, otporan na koroziju u morskoj vodi [12]. U zemljinoj kori prisutnost titana je oko 0,6% što ga čini četvrtim najzastupljenijim metalom nakon aluminija, željeza i magnezija. Najvažniji mineralni izvori titana su ilmenit (FeTiO_3) i rutil (TiO_2) [13].



Slika 7. Ruda ilmenita [14]

Godine 1791. Gregor, svećenik i mineralog, prvi je posumnjao na prisutnost novog, nepoznatog elementa u tamnom magnetskom željeznom pijesku (ilmenitu) iz Cornwalla u Engleskoj. Godine 1795. njemački kemičar Klaproth analizirao je rutil iz Mađarske i pronašao oksid nepoznatog elementa, identičan onome o kojem je izvjestio Gregor. Klapros je nazvao element titan po Titanima, grčkim bogovima u grčkoj mitologiji. Prve legure, uključujući danas najpopularniji Ti-6Al-4V, razvijene su u Sjedinjenim Američkim Državama kasnih 1940-ih [14].

Titan se dobiva iz različitih prirodnih ruda pronađenih na Zemlji. Glavne rude koje se koriste u proizvodnji titana uključuju:

- 1) ilmenit FeTiO_3 ,
- 2) leukoksen i

3) rutil TiO_2 [17].

Ostali značajni izvori uključuju anataz, perovskite (CaTiO_3) i sfen (CaTi-SiO_5).

Sirovine za proizvodnju titana je troska koja sadrži titanijev oksid i prirodni/sintetski rutil. Najprije se sirovine kloriraju i destiliraju kako bi se proizveo čisti TiCl_4 . Zatim se titanska spužva dobiva redukcijom čistog TiCl_4 s magnezijem.

Komercijalna proizvodnja primarnog titana općenito se izvodi Kroll ili Hunterovim procesom. Standardni proces s kojim se uspoređuju nove tehnologije je Krollov proces. U procesu se metalni magnezij ubrizgava u napunjenu retortu argonom i zagrijava na $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$. Međutim, nečistoće oksida sadržane u titanovoj troski se također kloriraju, pa je rafinirani TiCl_4 proizveden pročišćavanjem sirovog TiCl_4 prije smanjenja magnezija. Iako je većina nusprodukta MgCl_2 , i višak magnezija, ispušta se tijekom redukcije, spužva proizvoda sadrži ostatke magnezija MgCl_2 u njegovoj poroznosti. Magnezij i MgCl_2 odvajaju se vakuumskom destilacijom ili čišćenjem helijem nakon čega slijedi ispiranje. Dio spužve mora biti povučen iz upotrebe zbog kontaminacije stijenke autoklava.

Prema jednoj procjeni, 70% ukupne potrošnje energije se odvija destilacijom prilikom proizvodnje spužvastog metala [17].

Legura titana je metalna tvar koja se sastoji od titana u kombinaciji s raznim drugim metalima, obično u manjim količinama. Među najčešće korištenim legirajućim elementima su paladij (Pd), vanadij (V), aluminij (Al), kositar (Sn), nikal (Ni), molibden (Mo) i željezo (Fe). Ovi legirajući elementi poboljšavaju svojstva čistog titana, čineći ga otpornijim na koroziju, lakšim za kovanje i obradu, kao i stabilnijim i sposobnijim da izdrži visoke temperature. Štoviše, doprinose značajnoj otpornosti na puzanje u uvjetima povišene točke tališta [15].

Legure titana klasificiraju se prema mikrostrukтури koja je stabilna na sobnoj temperaturi. Postoje α , β i $(\alpha+\beta)$ legure. Stabilizatori (legirni elementi) za α fazu su: ugljik, kisik, dušik, aluminij i kositar. Aluminij stabilizira α fazu na višim temperaturama pomičući rekristalizaciju prema njoj. β -stabilizatori, i to: krom, nikal, molibden, željezo, tantal i vanadij, snižavaju temperaturu rekristalizacij i stabiliziraju β fazu. Dvofazne $(\alpha+\beta)$ legure predstavljaju kompromis između jednofaznih α i β legura [13].

Ove se legure sastoje od aluminija, kositra i cirkonija te se preferiraju za upotrebu pri povišenim temperaturnim rasponima, obično u rasponu od $375\text{ }^\circ\text{C}$ do $550\text{ }^\circ\text{C}$. One pokazuju smanjenu osjetljivost na štetne učinke kisika, ugljika i dušika, koji mogu uzrokovati lomljivost materijala. Primarna prednost β legura leži u njihovoj sposobnosti za hladnu deformaciju, što ih čini vrlo svestranim u različitim primjenama [13].

Za razliku od α -legura, β -legure mogu postići visoku čvrstoću toplinskom obradom, pogotovo u hladno otvrdnutom stanju. Imaju dobru duktilnost, visok omjer čvrstoće/gustoće na sobnoj temperaturi i mogu se zavarivati. Dodatak kroma i vanadija β -legurama povećavaju gustoću i postaju stabilnije na sobnoj temperaturi [13].

Dvofazne $(\alpha+\beta)$ legure su glavni dio proizvodnje titanovih legura. Mikrostruktura ovih legura može se mijenjati toplinskom obradom kako bi se postigla potrebna svojstva. Najčešća $(\alpha+\beta)$ legura je Ti-6Al-4V [13].

2.2.2. Svojstva i uporaba titanovih legura

Neke od osnovnih karakteristika titana i njegovih legura navedene su u tablici 1 i u usporedbi s ostalim konstrukcijskim metalnim materijalima na bazi željeza, nikla i aluminija. Mnogo viša temperatura taljenja titana u usporedbi s aluminijem, glavnim konkurentom kod konstrukcijske primjene, daje titanu jasnu prednost iznad temperatura primjene oko 150°C. Visoka reaktivnost titana sa kisikom ograničava maksimalnu temperaturu uporabe titanovih legura na oko 600°C. Iznad te temperature difuzija kisika kroz površinski sloj oksida postaje prebrza što rezultira prekomjernim rastom oksidnog sloja i krhkosti [13].

Tablica 1. Karakteristike titana i legura na bazi titana u usporedbi s ostalim konstrukcijskim metalnim materijalima na bazi Fe, Ni i Al [13]

	Ti	Fe	Ni	Al
Temperatura taljenja (°C)	1670	1538	1455	660
Alotropska transformacija (°C)	882 $\beta \rightarrow \alpha$	912 $\gamma \rightarrow \alpha$	-	-
Kristalna struktura	bcc \rightarrow hex	fcc \rightarrow bcc	fcc	Fcc
Sobna temperatura E (GPa)	115	215	200	72
Naprezanje (MPa)	1000	1000	1000	500
Gustoća (g/cm ³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Komparativna otpornost na koroziju	Vrlo visoka	Niska	Srednja	Visoka
Komparativna reaktivnost s kisikom	Vrlo visoka	Niska	Niska	Visoka
Komparativna cijena metala	Vrlo visoka	Niska	Visoka	Srednja

Fizikalna i kemijska svojstva titana prilikom primjene su manje važnija od mehaničkih svojstava. Iznimke vrijedne pažnje su niska gustoća i stvaranje površinskog oksidnog sloja koji daje vrlo dobru otpornost na koroziju. Legure titana izvrstan su izbor za primjene koje zahtijevaju visok omjer čvrstoće, gustoće i nisko toplinsko širenje. Primjeri su kućišta za zrakoplovne motore i klipnjače u automobilskim motorima. Nažalost zbog visoke cijene titana, primjena kao klipnjače je ograničena na vozila visokih performansi i visoke cijene [13].

Primjene titana i njegovih legura su brojne. Zrakoplovna industrija je najveći korisnik proizvoda od titana zbog svog visokog omjera čvrstoće i gustoće te svojstava pri visokim temperaturama. Obično se koristi za dijelove i pričvršćivače aviona. Ta ista svojstva čine titan korisnim za proizvodnju plinskoturbinskih motora. Koristi se za dijelove kao što su lopatice kompresora, kućišta, poklopci motora kao i kod toplinskih štitova [13].

Budući da titan ima dobru otpornost na koroziju, važan je materijal za industriju završne obrade metala kod izrade zavojnica izmjenjivača topline, šablona i obloga. Otpornost titana na klor i kiseline čini ga važnim materijalom u kemijskoj obradi kod proizvodnje raznih pumpi, ventila i izmjenjivača topline na kemijskoj proizvodnoj liniji. Industrija prerade nafte koristi titanske materijale za kondenzatorske cijevi zbog otpornosti na koroziju [13].

Titan se koristi u proizvodnji implantata jer ima dobru kompatibilnost s ljudskim tijelom. Neke od najznačajnijih primjena titana kao implantata uključuju umjetne kukove, srčane stimulatore, defibrilatore te zglobove lakta i koljena. [13].

Titan i njegove legure koriste se u dentalnoj medicini za proizvodnju materijala pogodnog za izradu implantata, krunica, mostova, nadproteza i sl. Trenutno se najčešće koriste zubni implantati koji imaju oblik vijka i izrađeni su od čistog titana ili Ti-6Al-4V legure, kao što je prikazano na slici 8 [17].



Slika 8. Prikaz dizajna implantata [17]

2.2.3. Titan-bakar legura

Istraživanje legura titana i bakra (Ti-Cu) izazvalo je značajan interes zbog njihovih izvanrednih karakteristika, uključujući visoku čvrstoću, izvrsnu električnu vodljivost, vrhunsku otpornost na koroziju, poboljšana antiseptička svojstva i potencijal da služe kao isplativa i ne toksična alternativa skupoj i opasnoj leguri bakra i berilija (Cu-Be). Prethodno navedena svojstva legura titana i bakra čine je korisnom kod prijenosa topline, poboljšanju kvalitete silicijevih solarnih ćelija, elektroničkih uređaja, kao što su konektori i relejne kontrole i biomedicinskih uređaja. Iznimna električna i mehanička svojstva legure titana i bakra također su potaknula istraživanja od interesa u osnovnoj metalurgiji i realnim primjenama legura [18].

Danas se za biomedicinsku primjenu uglavnom primjenjuju metalni materijali kao što su: nehrđajući čelik 316 L, legure na bazi titana te legure na bazi kobalt-kroma. Ti legure vrlo brzo su postale prvi izbor za većinu primjena upravo zahvaljujući njihovim izvanrednim karakteristikama, kao što su: nizak modul elastičnosti, niska gustoća, visoka čvrstoća, visoka otpornost na koroziju, potpuna inertnost na organizam kao i visoka sposobnost spajanja s kostima ili drugim tkivima. Legure s visokim udjelom bakra od 10 mas.% i 25 mas.% imaju

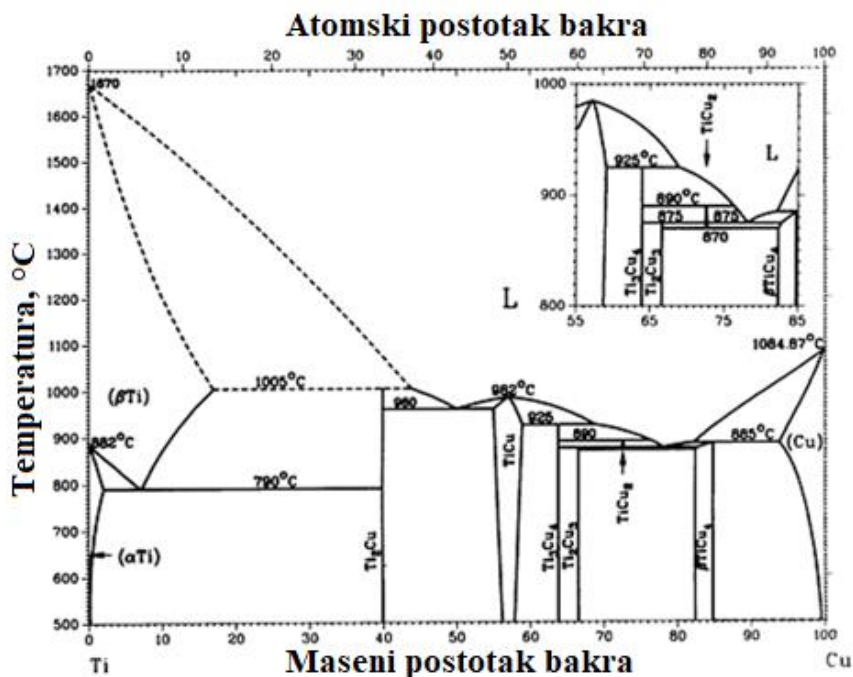
dobru biokompatibilnost i izvrsna antibakterijska svojstva. Međutim, povećanje udjela bakra u Ti-Cu legurama dovodi do pogoršanja duktilnosti zbog stvaranja finih čestica Ti_2Cu .

Među proučavanim Ti-Cu legurama, legure Ti-2Cu imaju najbolju duktilnost od 25 – 28 %, dok su Ti-Cu legure s udjelom bakra od 5 – 25 mas.% karakterizirane s mnogo lošijom duktilnošću, što u kliničkim primjenama predstavlja ozbiljan problem. Uporaba Ti-Cu legure s visokim udjelom bakra, višim od 6 mas.%, može dovesti do određenih rizika pri primjeni u biomedicini. Većina literature o binarnim legurama Ti-Cu usmjerena je na proizvodnju tih legura postupkom taljenja i lijevanja. To su najčešće metode za stvaranje intermetalne Ti_2Cu faze. S druge strane, postupcima metalurgije praha, kao što su: hladno prešanje i sinteriranje postižu se vrhunska svojstva titanskih materijala za primjenu u biomedicini. Tako postupci metalurgije praha pružaju mogućnosti za proizvodnju i razvoj, uz niže troškove i visokoučinkovitih Ti-Cu legura za biomedicinske primjene.

Kako se radi o novijim istraživanjima, literatura s ovom temom je još uvijek vrlo ograničena. Iz svega navedenog može se reći da jednostavan način obrade, kombinacije pristupačnih materijala i mogućnosti prilagođavanja svojstava dokazuju da su Ti-Cu legure proizvedene metalurgijom praha dobri kandidati za antibakterijske primjene [19].

Trenutačno se tehnike taljenja u vakuumu ili atmosferi uglavnom koriste za pripremu Ti-Cu legura. Međutim, u tim procesima, zbog različite brzine skrućivanja tekućeg metala, legure su sklone segregaciji, što na kraju utječe na svojstva legura. Štoviše, legure Ti-Cu teže je taliti u usporedbi s uobičajenim legurama bakra zbog iznimno jakog afiniteta Ti elemenata s ugljikom, dušikom i kisikom [20].

Slika 9 prikazuje fazni dijagram područja bogatog titanom u Ti-Cu sustavu dizajniranom na temelju podataka dobivenih termodinamičkom simulacijom.



Slika 9. Fazni dijagram Ti-Cu legure [22]

Dodavanje bakra u legure titana uzrokuje pad temperature likvidusa na 968,3 °C na eutektički sastav (50,6 tež.% Cu). Analizirajući hipoeutektičko područje, mješavina dviju intermetalnih faza (Ti_2Cu i $TiCu$) promatra se od eutektika do sobne temperature. Tijekom hlađenja na sobnu temperaturu, ove legure Ti-Cu prolaze kroz eutektoidnu transformaciju na 798 °C (slika 9).

Pri navedenoj temperaturi β -Ti prelazi u α -Ti fazu i Ti_2Cu . Kada temperatura poraste iznad 989 °C, intermetalna Ti_2Cu faza postaje tekuća (peritektička reakcija), a legura se mijenja u polučvrsto stanje s preostalom čvrstom β -Ti fazom. Stoga je prijelaz iz krutog u tekuće stanje moguće kontrolirati jer se prijelaz događa na 989 °C [21].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Priprema praškaste mješavine

U ovom radu korištena je tehnologija metalurgije praha za pripremu praškaste mješavine legure $Ti_{96}Cu_4$. Kako bi se istražili i identificirali najpovoljniji tehnološki parametri, pripremljeno je 12 uzoraka legure titana s bakrom u navedenom omjeru.

Karakteristike polaznih prahova navedene su u tablici 2 i prikazane na slici 10.

Tablica 2. Karakteristike polaznih prahova

Materijal	Čistoća praha, %	Veličina čestica, μm	Oblik čestica praha	Gustoća, g/cm^3
Ti prah	99,80	125-250	sferni	4,51
Cu prah	99,99	<150	sferni	8,96



Slika 10. Polazni prahovi titana i bakra

3.1.1. Vaganje polaznih prahova

Za postizanje zadanog kemijskog sastava, 96 at.% titana i 4 at.% bakra, bilo je potrebno odvagati prahove titana i bakra.

Izračun potrebnih masa prahova (prikazano na slici 11) za proizvodnju legure $Ti_{96}Cu_4$ proveden je u skladu sa sljedećom formulom:

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

gdje je:

at.%(Ti) – atomski udio titana u leguri,

Ar(Ti) – relativna atomska masa titana,

m(Ti) – masa titana,

at.%(Cu) – atomski udio bakra u leguri,

Ar(Cu) – relativna atomska masa bakra,

m(Cu) – masa bakra.

Prvo je odvagano 0,43 grama praha titana, te je prema formuli:

$$m(\text{Cu}) = m(\text{Ti}) = \frac{m(\text{Ti}) \cdot \text{at.}\%(\text{Cu}) \cdot \text{Ar}(\text{Ti})}{\text{at.}\%(\text{Ti}) \cdot \text{Ar}(\text{Ti})} \quad (2)$$

izračunata potrebna količinu bakrenog praha (0,021 grama) koju treba izmješati s titanovim prahom kako bi se postigao željeni kemijski sastav legure. Kao posljedica toga, dobivena smjesa je imala ukupnu masu od 0,451 grama, sadržavajući 0,43 grama titana i 0,021 grama bakra kao što je prikazano na slici 12.



a)



b)

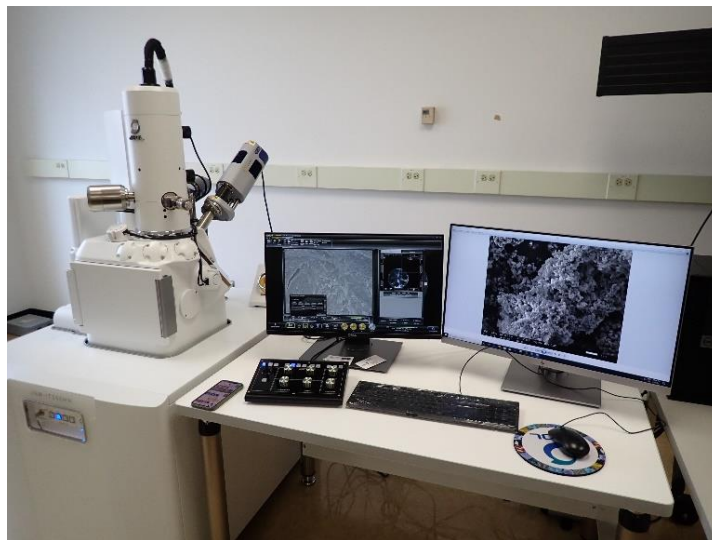
Slika 11. Odvage polaznih prahova titana (a) i bakra (b)



Slika 12. Odvagani uzorci

3.1.2. Scanning elektronska mikroskopija (SEM)

Scanning elektronski mikroskop (SEM) (slika 13) koristi koncentrirani snop visokoenergetskih elektrona za proizvodnju različitih signala u interakciji s površinama krutih uzoraka. Ovi signali, koji proizlaze iz interakcija između elektrona i uzorka, otkrivaju vrijedne pojedinosti o uzorku, uključujući teksturu njegove površine, kemijski sastav, kristalnu strukturu i orijentaciju sastavnih materijala. Tipično, podaci se skupljaju preko određenog područja površine uzorka, što dovodi do stvaranja dvodimenzionalne slike koja ilustrira prostorne fluktuacije u tim karakteristikama [23].



Slika 13. Scanning elektronski mikroskop Tescan Vega TS 5136 MM [24]

Scanning elektronska mikroskopija (SEM) koja koristi konvencionalne tehnike omogućuje snimanje područja u rasponu od oko 1 cm do 5 mikrona u širinu. To podrazumijeva raspon povećanja od 20 x do približno 30.000 x, s prostornom razlučivošću između 50 do 100 nm. SEM također nudi mogućnost analize specifičnih točaka na uzorku, vrijedan pristup za kvalitativnu ili polukvantitativnu procjenu kemijskog sastava (putem EDS), kristalne strukture i orijentacije kristala (putem EBSD). Naime, dizajn i funkcionalnost SEM-a vrlo su slični onima EPMA-e, što rezultira značajnim preklapanjem u njihovim mogućnostima [25].

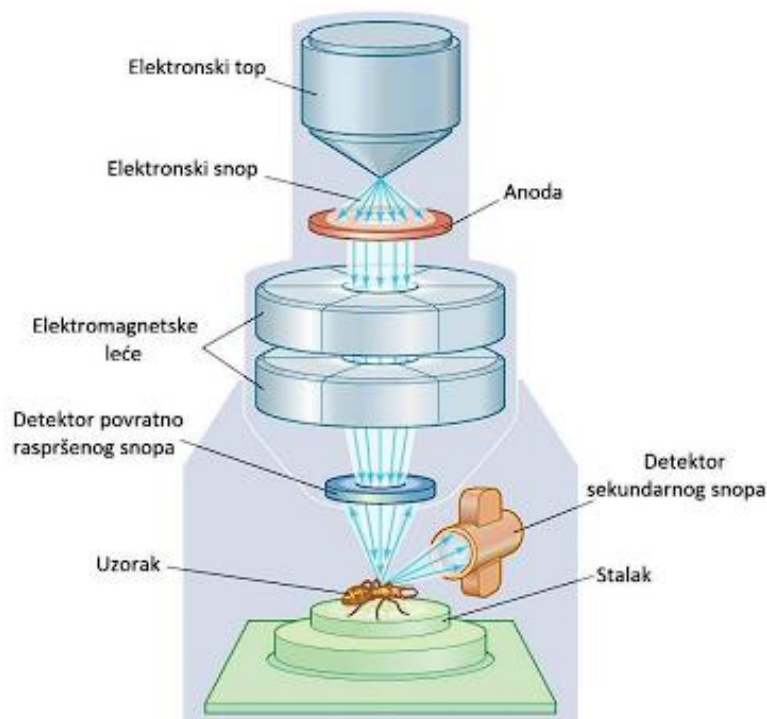
U scanning elektronskom mikroskopu (SEM), elektroni visoke energije nose znatnu kinetičku energiju, koja se oslobađa kao različiti signali kroz interakcije s uzorkom kada ti upadni elektroni usporavaju unutar krutog uzorka. Ovi signali obuhvaćaju sekundarne elektrone (koje daju SEM slike), povratno raspršene elektrone (BSE), difraktirane povratno raspršene elektrone (koriste se u EBSD-u za određivanje kristalne strukture i orijentacije minerala), fotone (rezultiraju karakterističnim X-zrakama za elementarnu analizu i X-zrake kontinuuma), vidljivo svjetlo (katodoluminiscencija-CL) i toplinu [23].

Za oslikavanje uzoraka obično se koriste sekundarni elektroni i povratno raspršeni elektroni. Sekundarni elektroni izvrsni su u otkrivanju morfologije i topografije, dok su povratno raspršeni elektroni vrlo učinkoviti u prikazivanju razlika u sastavu u višefaznim uzorcima, olakšavajući brzu diskriminaciju faza [23].

Generiranje X-zraka događa se neelastičnim sudarom između upadnih elektrona i elektrona unutar diskretnih orbitala (ljuski) atoma u uzorku. Kada se pobuđeni elektroni vrte u niža energetska stanja, emitiraju X-zrake s fiksnim valnim duljinama, izravno povezanim s razlikama u razini energije unutar različitih elektronskih ljuski danog elementa. Posljedično, karakteristične X-zrake se proizvode za svaki element u mineralu pobuđen snopom elektrona. Važno je da se SEM analiza smatra "nedestruktivnom"; što znači da X-zrake nastale tijekom interakcija elektrona ne dovode do gubitka volumena uzorka, što omogućuje višestruke analize istih materijala [23].

Bitne komponente svih SEM-ova uključuju sljedeće (slika 14):

- izvor elektrona ("pištolj"),
- elektronske leće,
- uzorak,
- detektori za sve signale od interesa,
- uređaji za prikaz / izlaz podataka,
- zahtjevi za infrastrukturu,
- napajanje,
- vakuumski sustav,
- sustav hlađenja,
- pod bez vibracija i
- prostorija bez ambijentalnih magnetskih i električnih polja [23].



Slika 14. Shematski prikaz SEM-a [25]

Prednosti SEM-a

SEM je jedan od instrumenata koji se s obzirom na širinu primjene u proučavanju čvrstih materijala ne može usporediti s ostalim instrumentima. Koristi se u svim područjima koja zahtijevaju karakterizaciju čvrstih materijala. Većinom SEM-ova relativno je jednostavno rukovati, s "intuitivnim" sučeljima koja su laka za korištenje. Mnoge primjene zahtijevaju minimalnu pripremu uzorka. Za mnoge primjene prikupljanje podataka je brzo (manje od 5 minuta po slici za SEI, BSE, spot EDS analize.) Moderni SEM generiraju podatke u digitalnim formatima [23].

Nedostaci SEM-a

Uzorci moraju biti čvrsti i trebaju stati unutar mikroskopske komore. Obično su njihove najveće vodoravne dimenzije oko 10 cm, dok su okomite dimenzije znatno ograničenije, rijetko prelaze 40 mm. U većini slučajeva, uzorci moraju održavati stabilnost unutar vakuumske okruženja od približno 10^{-5} - 10^{-6} torra. Važno je napomenuti da uzorci sklone isparavanju pri niskim tlakovima (kao što su stijene zasićene ugljikovodikom, materijali bogati vlagom kao što je ugljen, organske tvari, gline koje bubre ili uzorci osjetljivi na propadanje pod niskim tlakom) nisu prikladni za ispitivanje korištenjem konvencionalnih SEM-ova [23].

U scanning elektronskim mikroskopima (SEM), EDS detektori imaju ograničenja kada je u pitanju otkrivanje iznimno lakih elemenata poput vodika, helija i litija. Dodatno, mnogi SEM-ovi ne mogu učinkovito otkriti elemente s atomskim brojevima manjim od 11 (kao što je natrij). U većini SEM-ova koriste se detektori X-zraka u čvrstom stanju (EDS), koji, iako brzi i jednostavni za korištenje, pokazuju relativno nižu energetska rezoluciju i osjetljivost na

elemente u tragovima u usporedbi s detektorima X-zraka s disperzijom valne duljine (WDS) koji se obično koriste u mikroanalizatorima s elektronskom sondom (EPMA) [23].

3.1.3. Miješanje i mehaničko legiranje u kugličnom mlinu

Početna mješavina dobivena je vaganjem, a zatim je slijedilo miješanje prahova titana i bakra u kugličnom mlinu. Miješanje je ključni korak koji se koristi kada imamo više vrsta prahova pošto osigurava stvaranje jednolične smjese. U ovom radu korišten je prah titana i bakra, koji je temeljito izmiješan u kugličnom mlinu (kao što je prikazano na slici 15), koristeći kuglice tijekom procesa miješanja. Vrijeme miješanja je postavljeno na 2 sata odnosno 6 sati pri sobnoj temperaturi. Šest uzoraka miješano je 2 sata, dok je preostalih šest uzoraka miješano 6 sati.



Slika 15. Kuglični mlin i kuglice za miješanje

3.1.4. Jednoosno prešanje praškaste mješavine

Nakon umiješavanja prahova provedeno je prešanje odnosno kompaktiranje praškaste mješavine na hidrauličnoj preši (slika 16). Na 6 uzoraka primjenjen je tlak od 500 MPa, a na preostalih 6 uzoraka tlak od 1000 MPa.



Slika 16. Hidraulična preša

3.1.5. Karakterizacija otpreska

3.1.5.1. Određivanje gustoće otpreska

Mjere dimenzija (točnije, promjer označen kao "d" i visina označena kao "h") uz masu "m" uzete su za proizvedene otpreske. Nakon toga, gustoća " $\rho_{\text{otpresaka}}$ " ovih uzoraka određena je izračunima na temelju numeričkih podataka prikupljenih na temelju njihove dimenzije prema formuli:

$$\rho_{\text{otpreska}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{r^2 \cdot \pi \cdot h} = \frac{m}{\frac{d^2}{4} \cdot \pi \cdot h} \quad (4)$$

Teorijska gustoća $\text{Ti}_{96}\text{Cu}_4$ legure izračunata je prema formuli:

$$\frac{1}{\rho(\text{Ti}_{96}\text{Cu}_4)} = \frac{\text{at.\%}(\text{Ti})}{\rho(\text{Ti})} + \frac{\text{at.\%}(\text{Cu})}{\rho(\text{Cu})} \quad (5)$$

3.1.5.2. Metalografska priprema uzorka

Da bi se uzorcima mogla analizirati površina, trebaju se metalografski pripremiti.

Zbog praktičnosti za daljnja ispitivanja uzorci su uloženi u plavu masu poznatu kao CEM 1000 Blue Pulver. Radi uštede resursa kao što su materijal, električna struja, brusni papiri, jedan

izbrusak je napravljen od dva ili tri uzorka. Naknadno je izvršeno brušenje i poliranje na uređaju "Phoenix Beta" tvrtke Buehler (slika 17).



Slika 17. Uređaj za brušenje i poliranje

Tijekom procesa brušenja korišteni su brusni papiri od silicij-karbida (SiC) različite finoće, uključujući granulacije od one najgrublje 220, 400, 600, 800 pa do najfinije 1000. Uzorci su bili podvrgnuti konstantnoj sili pritiska od 10 N, s rotirajućom brusnom pločom pri brzini od 150 okretaja u minuti. Svaka gradacija brusnog papira korištena je u trajanju od 2 minute, uz kontinuirano ispiranje i hlađenje vodom kako bi se uklonile sve nečistoće, čestice brusnog papira, ostataka uložne mase i sl.

Nakon faze brušenja, uzorci su podvrgnuti procesu poliranja na istom uređaju. To je uključivalo upotrebu filca i vodene otopine koja je sadržavala aluminijev oksid (Al_2O_3) s veličinom čestica od 0,05 μm . Poliranje je trajalo 2 minute za svaki uzorak. Brzina okretanja ploče s filcom bila je 150 okretaja/minuti. Slika 18 prikazuje uzorke nakon poliranja.



Slika 18. Polirani uzorci

3.1.5.3. Analiza površine otpreska svjetlosnim mikroskopom

Uzorci su nakon brušenja i poliranja podvrgnuti analizi pomoću svjetlosnog mikroskopa s prijenosom slike na monitor računala.

Optička mikroskopija, također poznata i kao svjetlosna mikroskopija, predstavlja temeljnu tehniku koja se koristi u području biologije, kemije i raznih drugih znanstvenih disciplina. Oslanja se na vidljivo svjetlo za promatranje i povećanje sićušnih objekata ili struktura koje ostaju neprimjetne golim okom. Upotrebom svjetlosnog mikroskopa, koji koristi vidljivu svjetlost za generiranje slika, stječemo mogućnost pomnog pregleda površinske topografije i mikrostrukture uzoraka [27].

Kako bi se postigla netaknuta zrcalna površina na uzorcima, postupak poliranja je imao za cilj eliminirati sve linije ili ogrebotine. U svakoj fazi brušenja i poliranja, svjetlosni mikroskop (Leica Ortholux), prikazan na slici 19, korišten je za precizno praćenje, osiguravajući učinkovitu kontrolu napretka brušenja i poliranja.



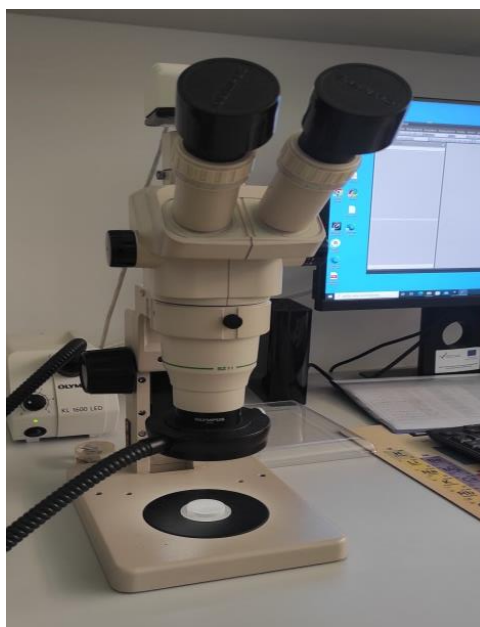
Slika 19. Mikroskop Leica Ortholux

Površina poliranih uzoraka promatrana je svjetlosnim mikroskopom marke Olympus GX-51 pri povećanjima od 50, 100 i 200 x te su slike snimljene digitalnom kamerom spojenom na računalo (slika 20).



Slika 20. Svjetlosni mikroskop Olympus GX-51

Uzorcima je dodatno promatrana površina pomoću svjetlosnog mikroskopa Lupa Olympus SZ-CTV s kamerom Promicra (slika 21). Pomoću Lupe Olympus SZ-CTV s kamerom Promicra procjenjuje se kvaliteta i integritet uzoraka [28].

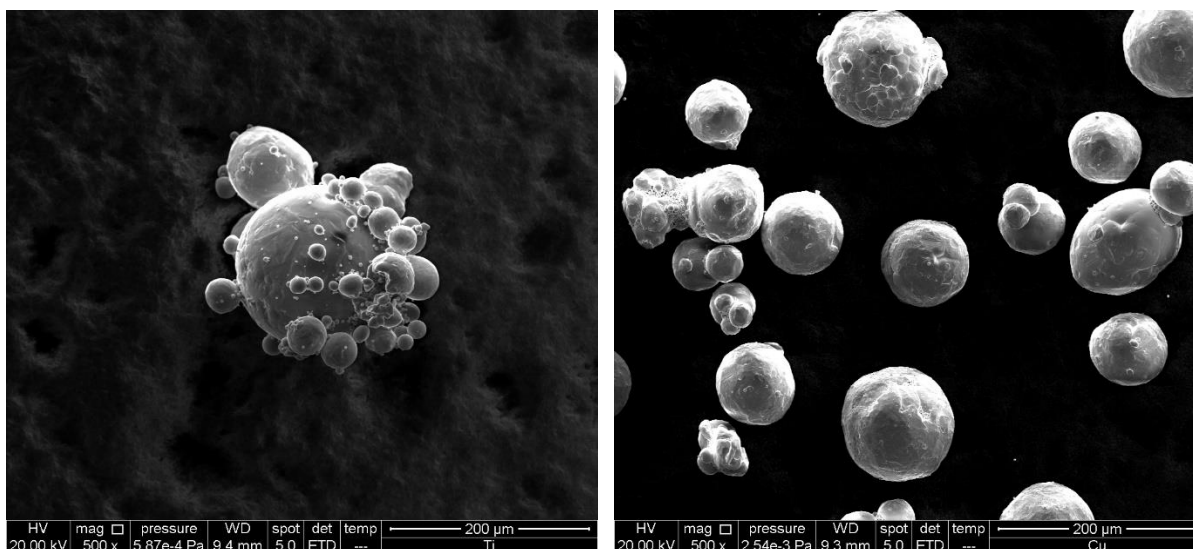


Slika 21. Lupa Olympus SZ-CTV s kamerom Promicra

4. Rezultati i rasprava

4.1. Scanning elektronska mikroskopija

Nakon vaganja prahova titana i bakra, čisti elementarni prahovi snimljeni su pomoću scanning elektronskog mikroskopa (SEM) pri povećanju od 500 x. Dobivene SEM mikrografije su prikazane na slici 22.



Slika 22. SEM mikrografije praha a) titana i b) bakra

Slika 22 prikazuje okrugle čestice prahova titana s hrapavom površinom. Veća distribucija veličine čestica uočava se kod praha titana.

4.2. Vaganje i mjerenje dimenzije otpreska

Nakon procesa kompaktiranja, nastavljeno je s vaganjem dobivenih uzoraka. Izmjereni su njihov promjer "d", visina "h" na tri različita položaja, kao i njihova masa "m". Uz to, zabilježeno je vrijeme miješanja i primijenjeno opterećenje prešanja. Nakon toga su izračunate srednje vrijednosti za ta mjerenja, a sažeti rezultati prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Masa i dimenzije otpreska

Redni broj uzorka (Ti ₉₆ Cu ₄)	<i>m</i> , g	<i>d</i> , mm	<i>h</i> , mm	Vrijeme miješanja, h	Tlak prešanja, MPa
1.	0,3145	4,98	4,92	2	500
2.	0,3094	5,01	4,87	2	500
3.	0,4373	4,96	5,96	2	500
4.	0,4353	4,99	5,42	2	1000
5.	0,3856	4,97	5,03	2	1000
6.	0,4170	5,00	5,41	2	1000
7.	0,4326	5,00	5,57	6	500
8.	0,4420	4,99	5,86	6	500
9.	0,4337	5,00	5,80	6	500
10.	0,4152	5,01	5,29	6	1000
11.	0,4414	4,99	5,44	6	1000
12.	0,3916	5,00	5,00	6	1000

Odvage navedene u tablici 3 nešto su niže od planiranih (0,451 g). Pretpostavlja se da je do gubitaka mase došlo prilikom punjenja kalupa prahom legure kao i prilikom prešanja. Promjeri uzoraka kreću se od 4,98 do 5,01 mm, dok visine svakog od uzorka se kreću od one najniže 4,87 do najviše 5,86 mm.

4.3. Određivanje gustoće otpreska

Iz dimenzija otpresaka (tablica 3), prema formuli (4), izračunate su gustoće otpresaka, ρ_{ot} , a one su navedene u tablici 4. Izračunate vrijednosti gustoća uspoređene su s teorijskom gustoćom Ti₉₆Cu₄ koja je izračunata prema formuli (5), ρ_{teor} , te iznosi 4,60 g/cm³.

Nakon toga, uspoređene su izračunate vrijednosti gustoće s teorijskom gustoćom Ti₉₆Cu₄ (4,60 g/cm³).

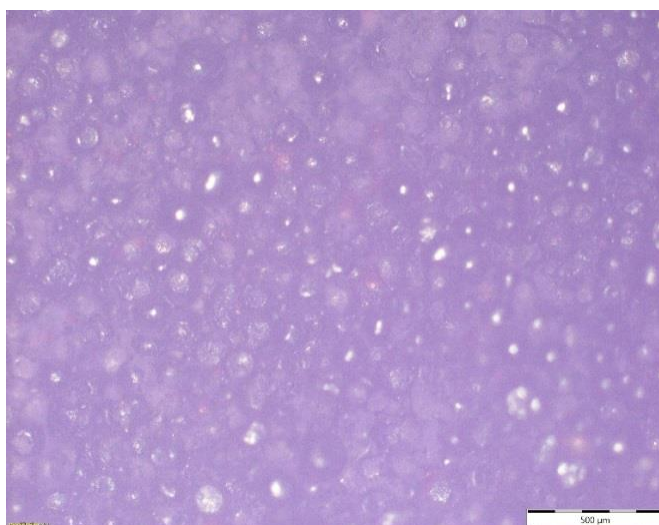
Tablica 4. Vrijednosti gustoće otpresaka (Ti₉₆Cu₄)

Redni broj uzorka	Gustoća otpreska, g/cm ³	% od teorijske gustoće
1.	3,28	71,34
2.	3,22	70,06
3.	3,79	82,55
4.	4,11	89,28
5.	3,95	85,90
6.	3,93	85,34
7.	3,96	85,99

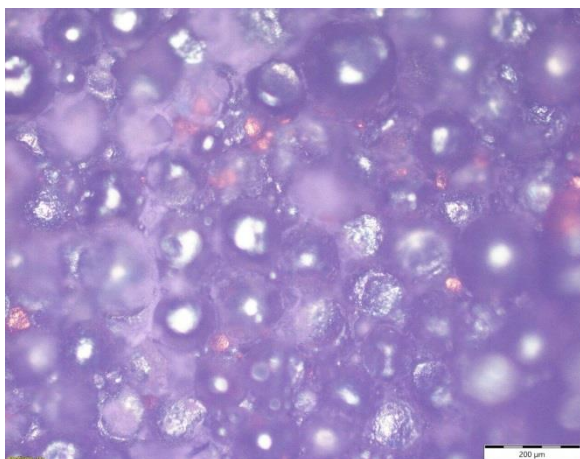
8.	3,86	83,85
9.	3,81	82,79
10.	3,98	86,55
11.	4,15	90,19
12.	3,99	86,71

4.4. Analiza površine otpresaka svjetlosnim mikroskopom

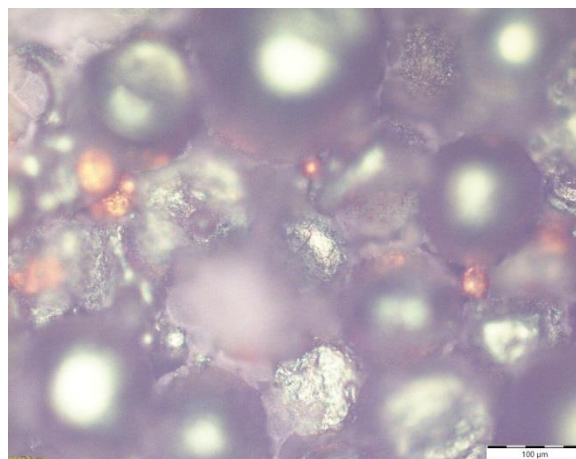
Poroznost uzoraka nakon ulaganja u masu postupkom vrućeg prešanja te nakon brušenja i poliranja promatrana je pomoću svjetlosnog mikroskopa pri povećanjima od 50, 100 i 200 x. Mikrofotografije uzoraka su prikazane na slikama 23 - 34.



a) uzorak 1, 50 x

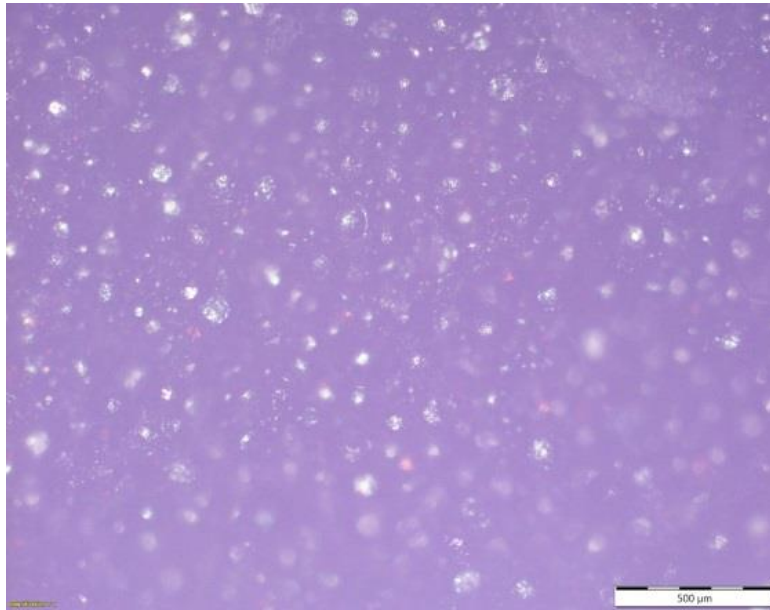


b) uzorak 1, 100 x

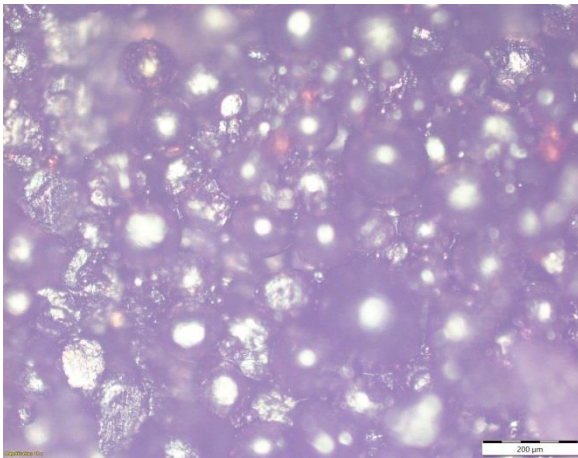


c) uzorak 1, 200 x

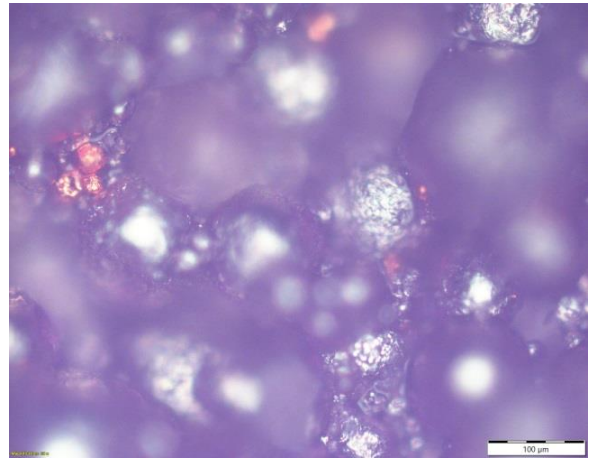
Slika 23. Prikaz mikrofotografije uzorka 1 pri povećanjima od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 2, 50 x

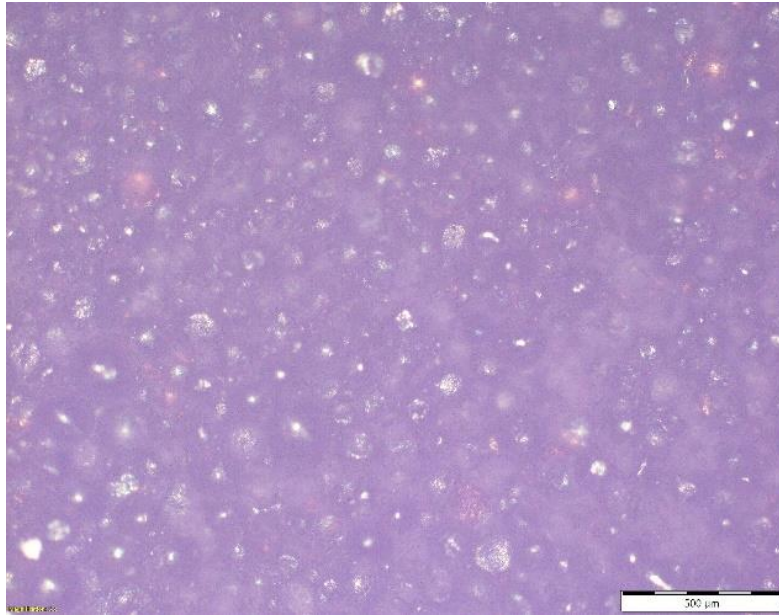


b) uzorak 2, 100 x

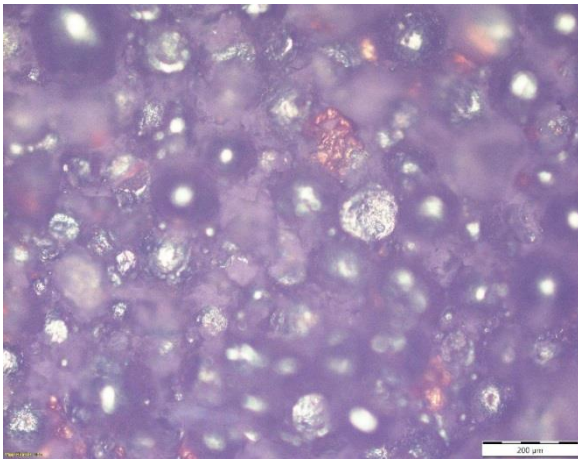


c) uzorak 2, 200 x

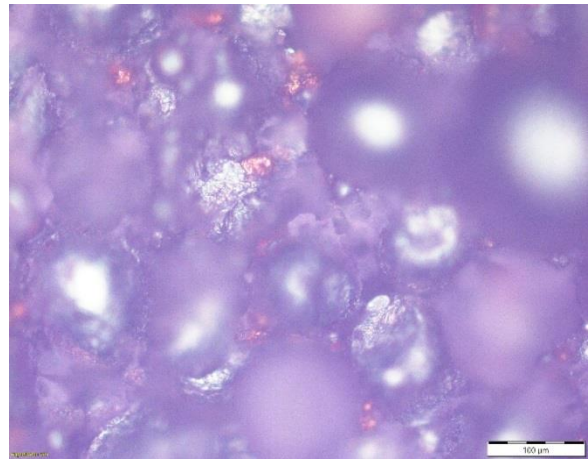
Slika 24. Prikaz mikrofotografije uzorka 2 pri povećanjima od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 3, 50 x

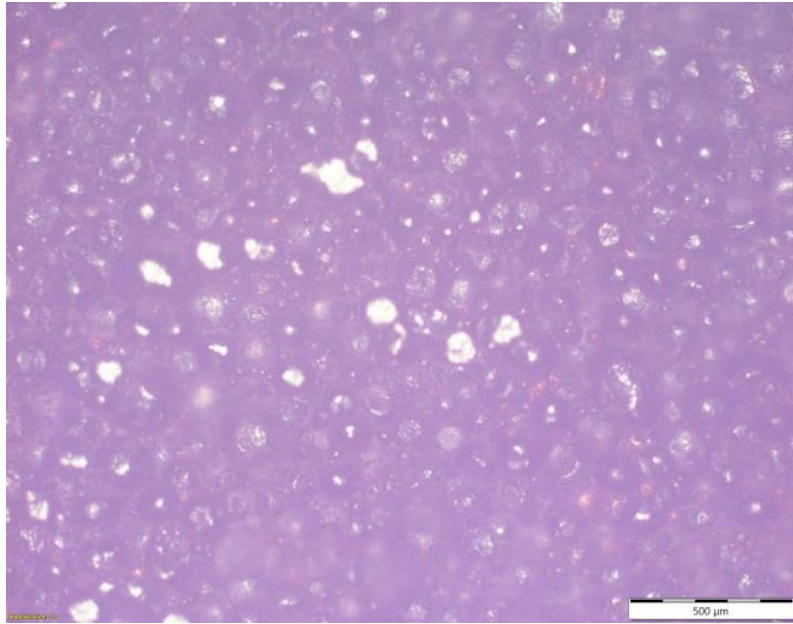


b) uzorak 3, 100 x

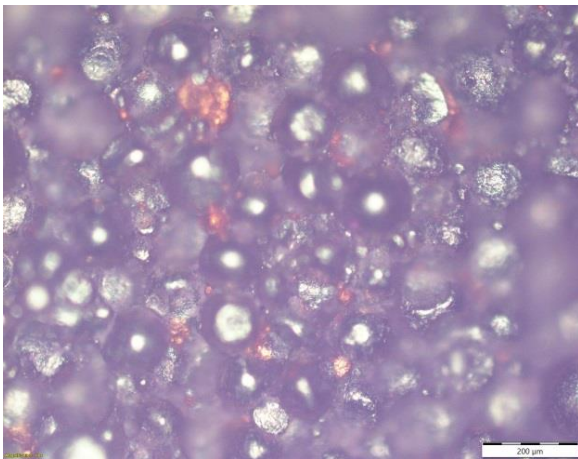


c) uzorak 3, 200 x

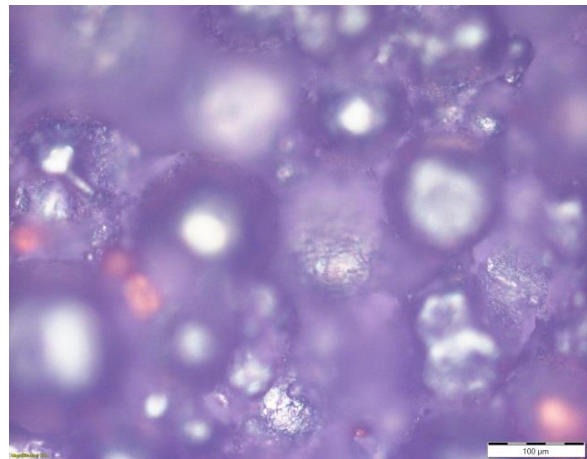
Slika 25. Prikaz mikrofotografije uzorka 3 pri povećanjima od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 4, 50 x

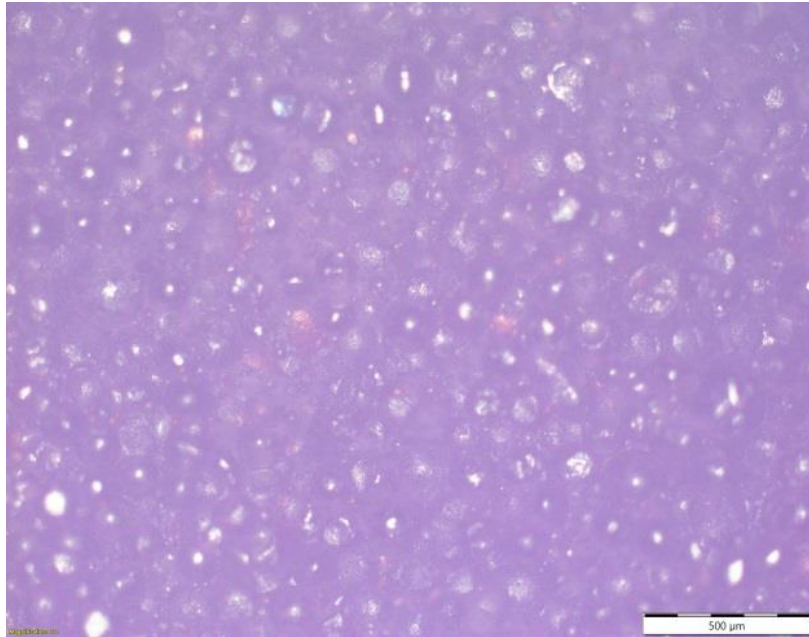


b) uzorak 4, 100 x

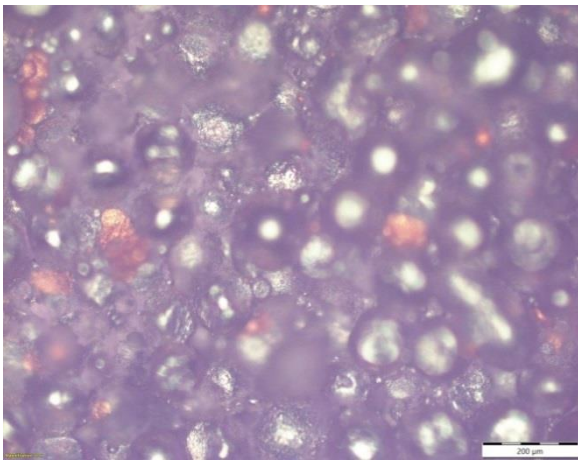


c) uzorak 4, 200 x

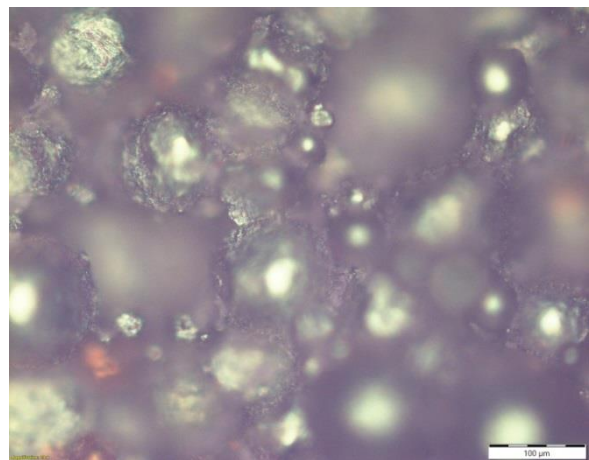
Slika 26. Prikaz mikrofotografije uzorka 4 pri povećanju od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 5, 50 x

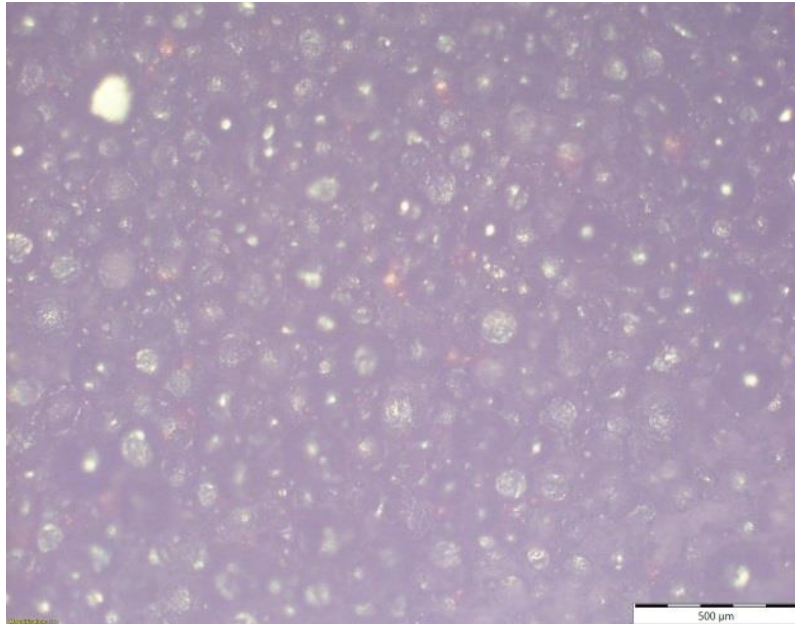


b) uzorak 5, 100 x

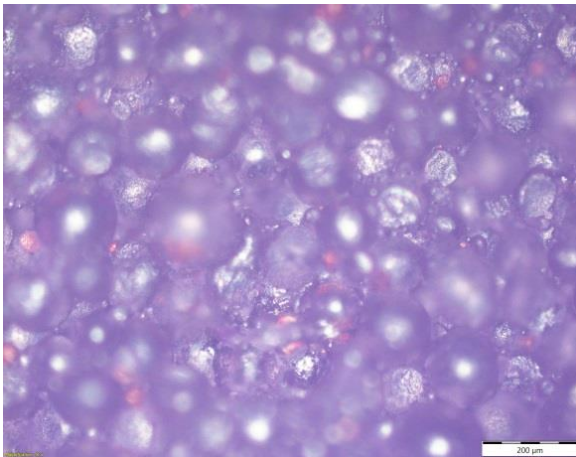


c) uzorak 5, 200 x

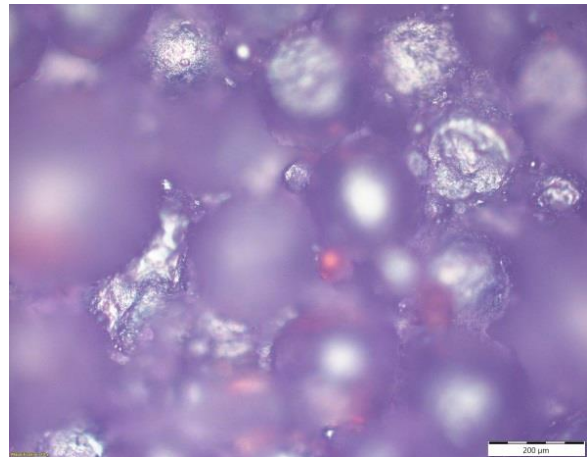
Slika 27. Prikaz mikrofotografije uzorka 5 pri povećanju od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 6, 50 x

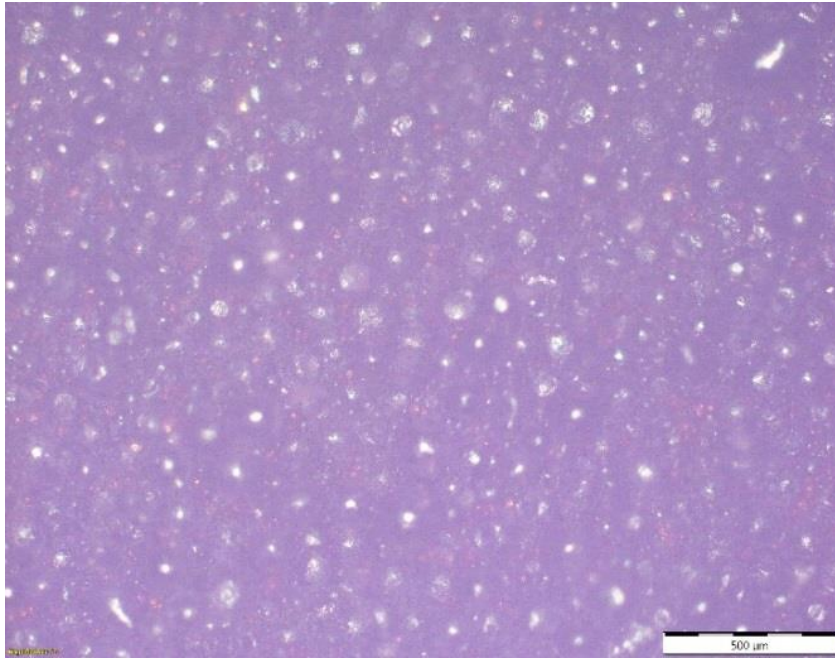


b) uzorak 6, 100 x

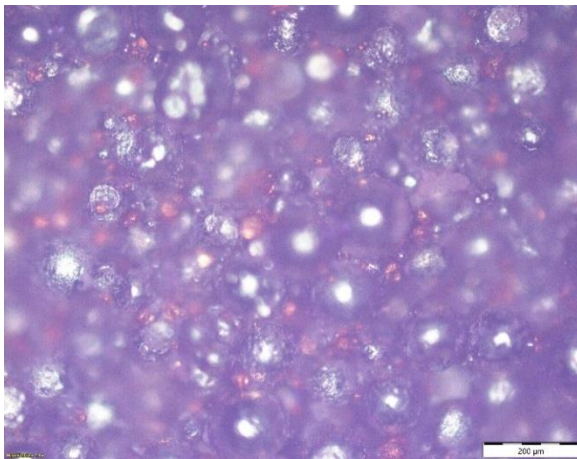


c) uzorak 6, 200 x

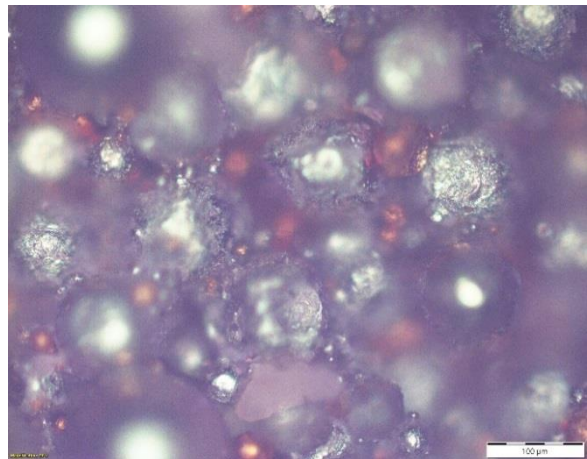
Slika 28. Prikaz mikrofotografije uzorka 6 pri povećanju od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 7, 50 x

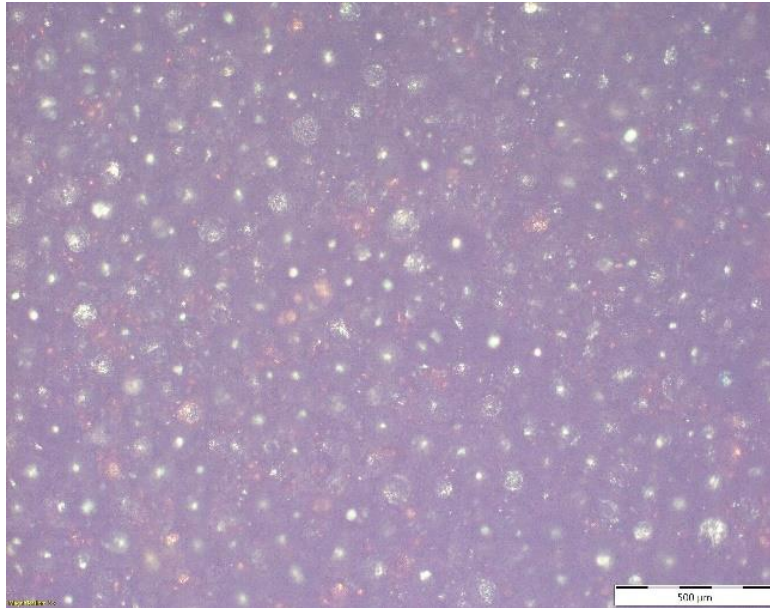


b) uzorak 7, 100 x

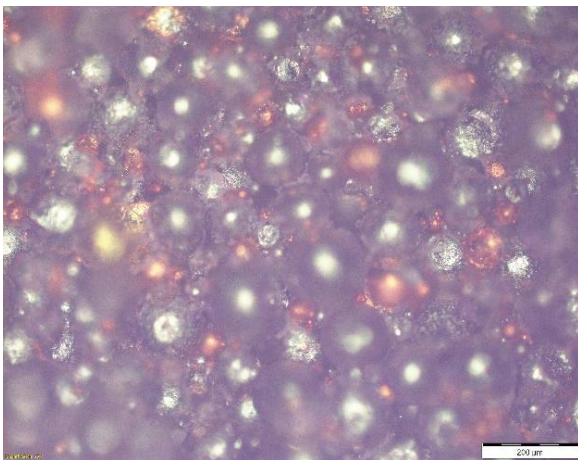


c) uzorak 7, 200 x

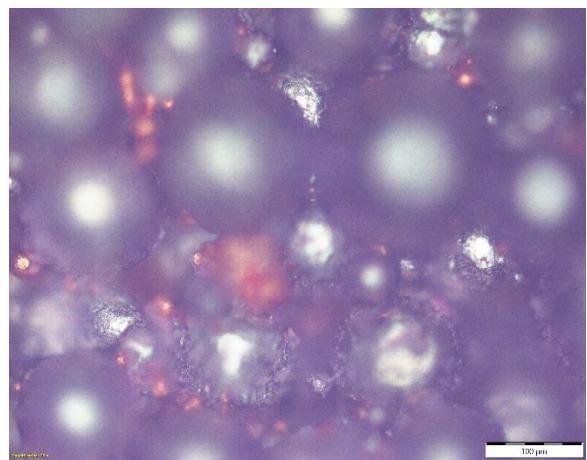
Slika 29. Prikaz mikrofotografije uzorka 7 pri povećanju od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 8, 50 x

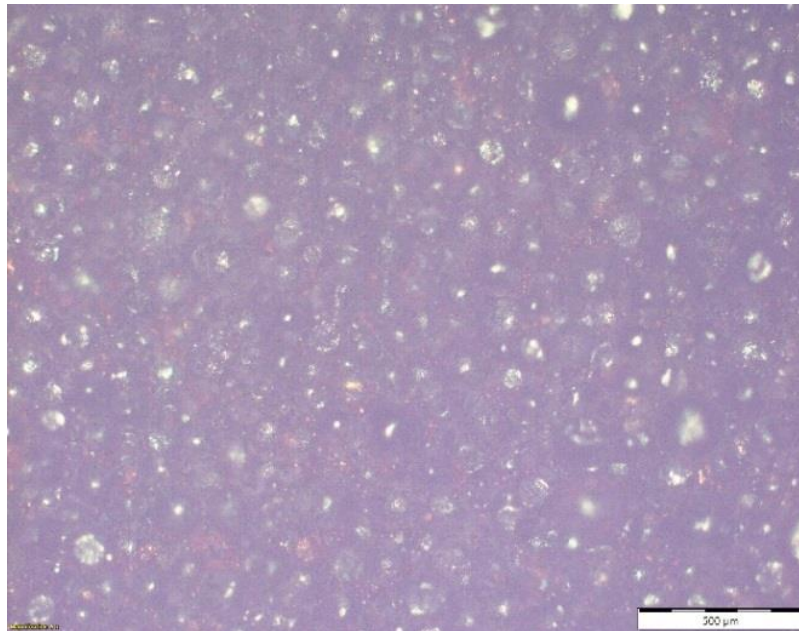


b) uzorak 8, 100 x

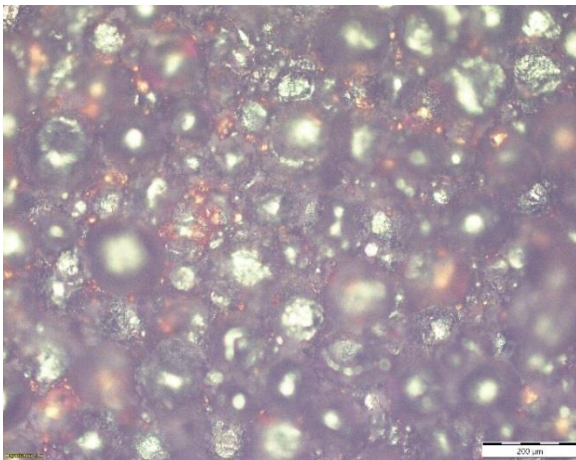


c) uzorak 8, 200 x

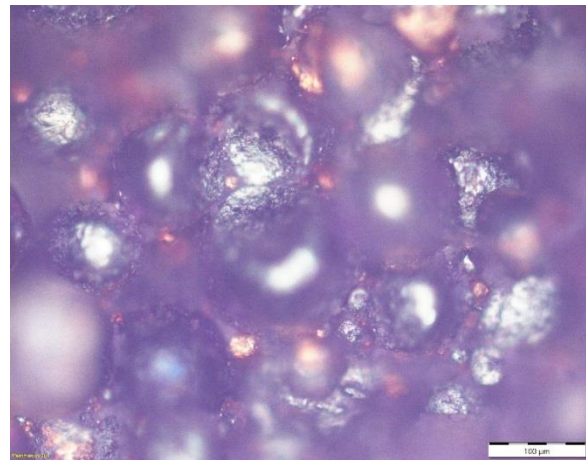
Slika 30. Prikaz mikrofotografije uzorka 8 pri povećanju od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 9, 50 x

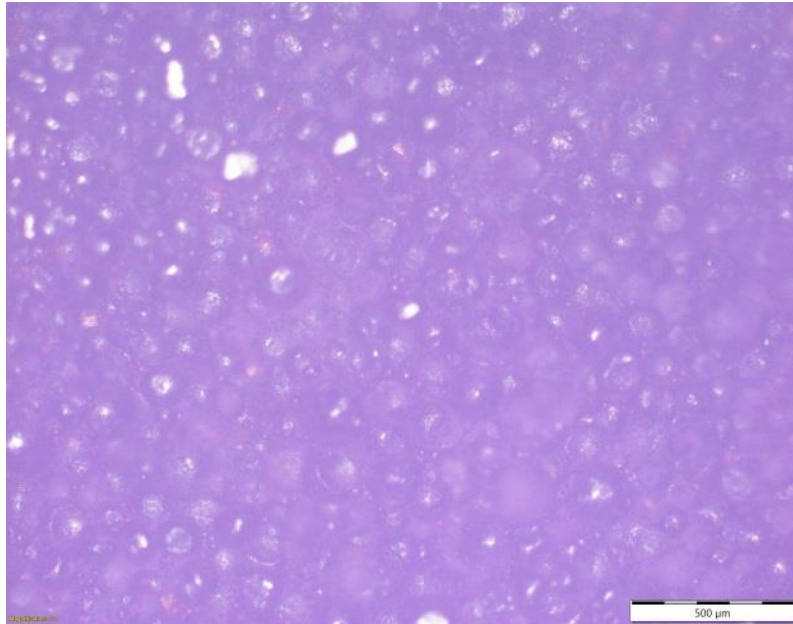


b) uzorak 9, 100 x

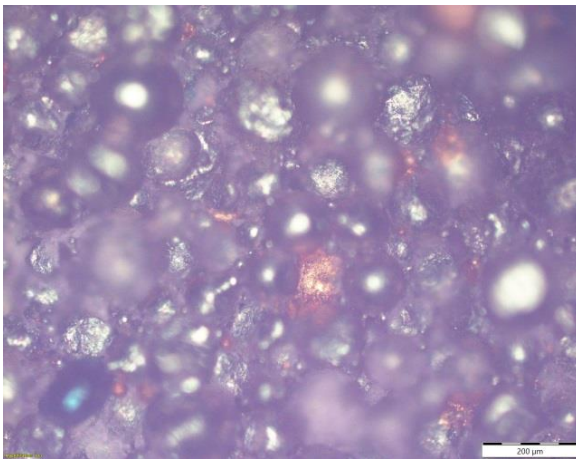


c) uzorak 9, 200 x

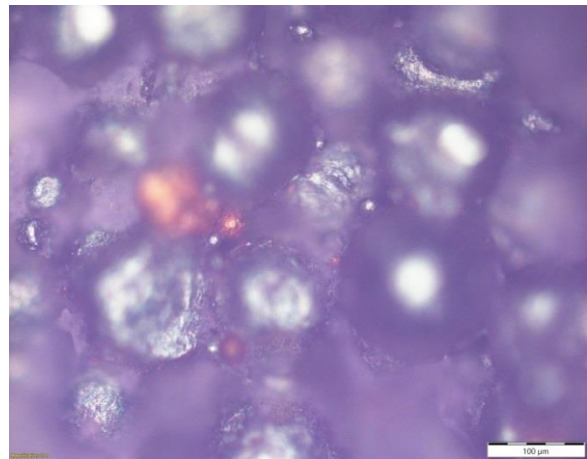
Slika 31. Prikaz mikrofotografije uzorka 9 pri povećanju od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 10, 50 x

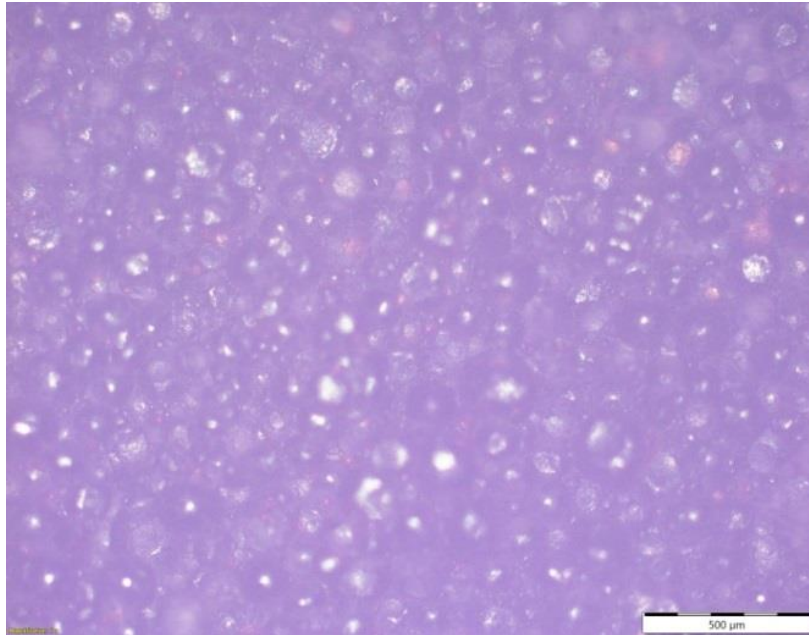


b) uzorak 10, 100 x

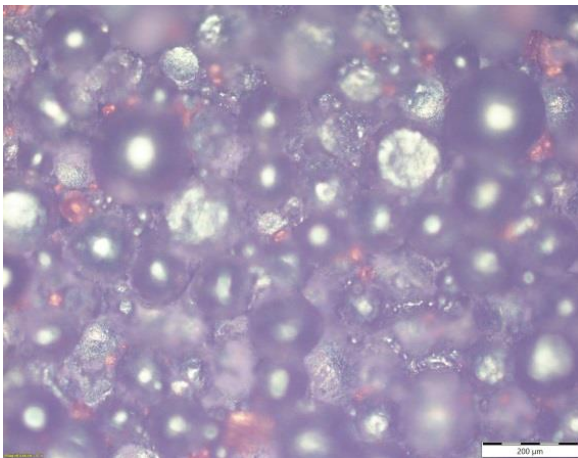


c) uzorak 10, 200 x

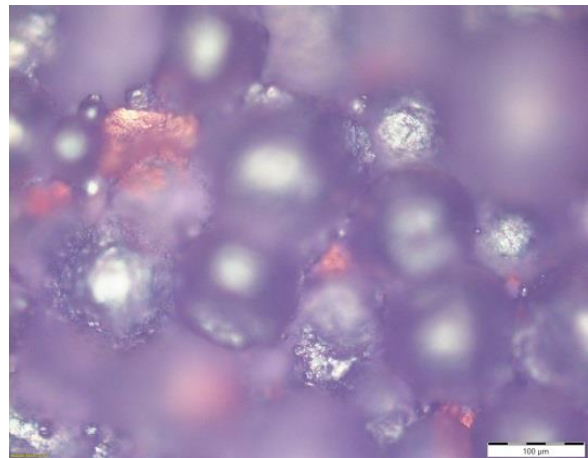
Slika 32. Prikaz mikrofotografije uzorka 10 pri povećanju od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 11, 50 x

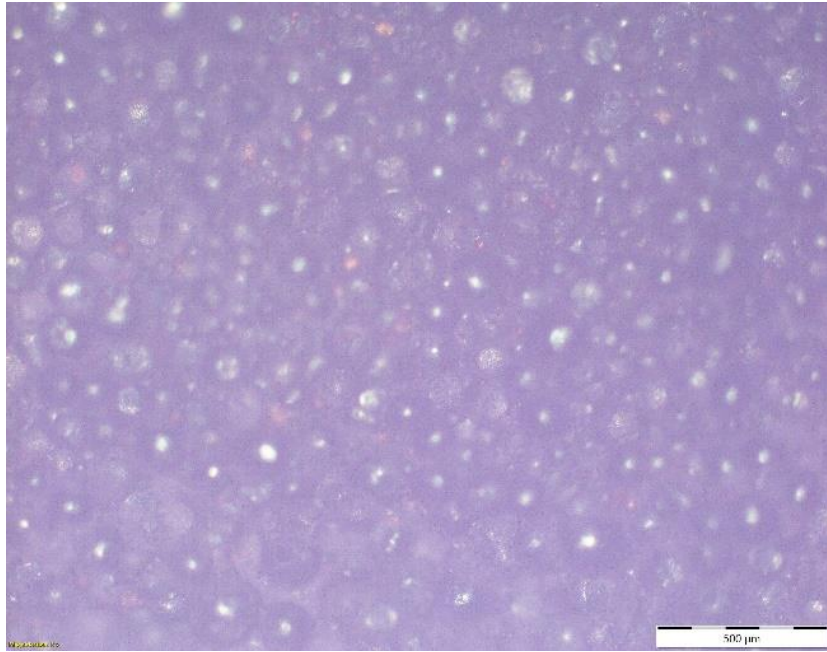


b) uzorak 11, 100 x

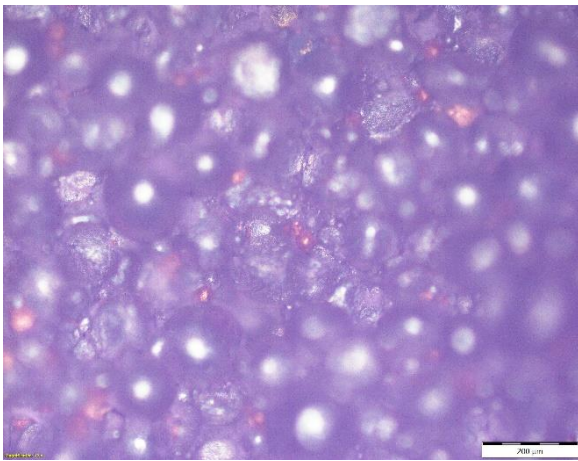


c) uzorak 11, 200 x

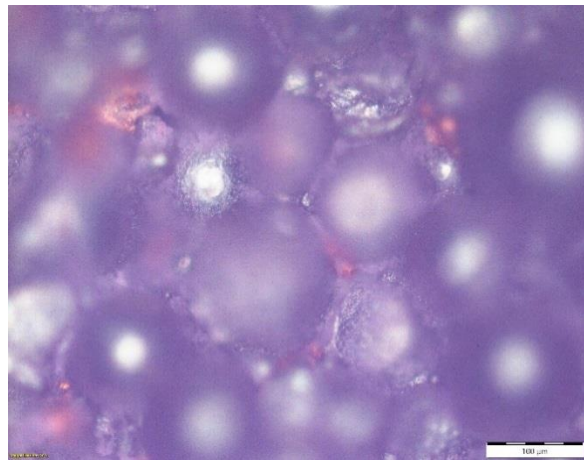
Slika 33. Prikaz mikrofotografije uzorka 11 pri povećanju od 50, 100 i 200 x



a) uzorak 12, 50 x



b) uzorak 12, 100 x

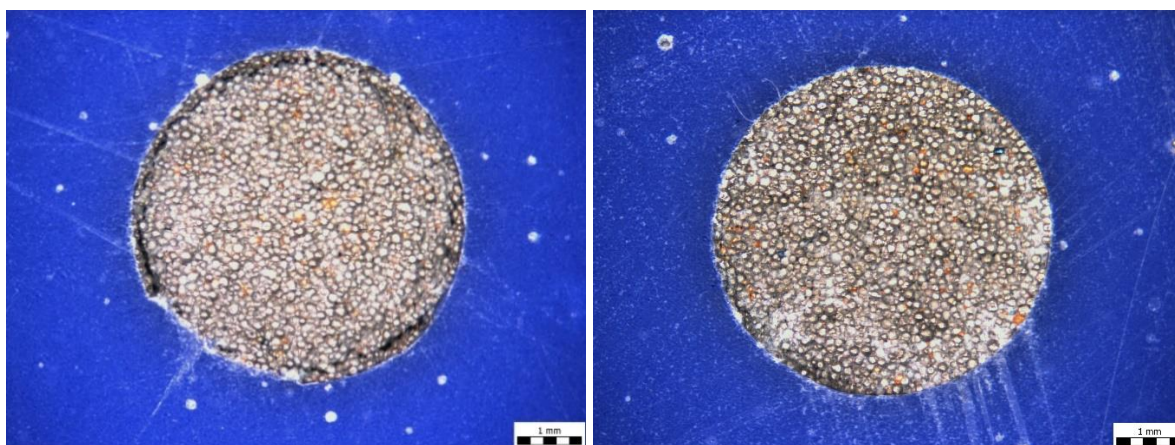


c) uzorak 12, 200 x

Slika 34. Prikaz mikrofotografije uzorka 12 pri povećanju od 50, 100 i 200 x

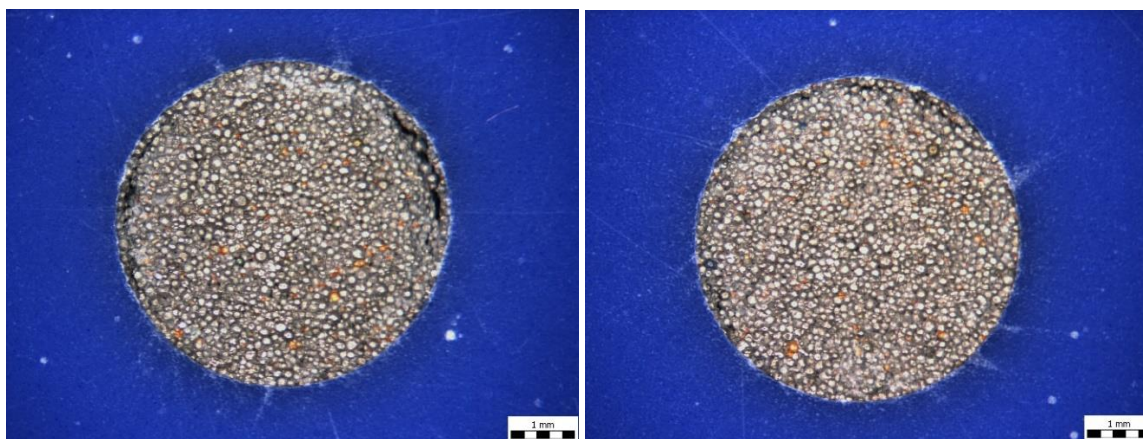
Na promatranim mikrofotografijama svih 12 uzoraka možemo vidjeti da na slikama 23-34, čestice titana zadržale sferični oblik, dok su za bakar uz čestice sferičnog oblika vidljive i čestice nepravilnog oblika nastale deformacije uslijed velikog tlaka prešanja. Isto tako vidljivo je da su čestice bakra na slikama 26-28 kao i na slikama 32-34 ravnomjernije raspoređene, a to su uzorci legure koji su mješani u dužem vremenu (6 h) u kugličnom mlinu.

Na slici 35 prikazana je mikrofotografija uzoraka promatranih Lupom Olympus SZ-CTV s kamerom Pomicra.



a) uzorak 2

b) uzorak 5



c) uzorak 8

d) uzorak 11

Slika 35. Mikrofotografije uzoraka promatrana Lupom Olympus SZ-CTV

Mikrofotografije prikazane na slici 35 pokazuju da u uzorcima (2 i 5) koji su miješani 2 sata te prešani nižim tlakom od 500 MPa čestice bakra nisu ravnomjerno raspoređene po čitavoj površini, dok su kod uzoraka (8 i 11) koji su miješani 6 sati te prešani višim tlakom od 1000 MPa čestice bakra ravnomjernije raspoređene po čitavoj površini promatranog uzorka legure $Ti_{96}Cu_4$. Iz toga proizlazi da vrijeme miješanja utječe na homogenost legure $Ti_{96}Cu_4$.

5. Zaključak

U ovom radu različitim procesnim parametrima tehnologije metalurgije praha pripremljeno je 12 kompakiranih uzoraka titan-bakar legure. Temeljem prikazanih rezultata istraživanja dolazi se do sljedećih zaključaka:

- polazni prahovi su sferičnog oblika, hrapave površine i različite distribucije veličine čestica,
- veća gustoća otpresaka postignuta je kod uzoraka podvrgnutih višem tlaku prešanja (1000 MPa),
- nakon prešanja pored sferičnih čestica titana, uočene su i čestice bakra nepravilnog oblika uz one sferičnog oblika,
- uzorci koji su nastali iz praškaste mješavine koja je u kugličnom mlinu miješana u dužem vremenu (6 h) pokazali su ravnomjerniju raspodjelu čestica bakra od uzoraka nastalih iz mješavine koja je miješana samo 2 sata,
- iako su postignute visoke vrijednosti svih otpresaka, gustoće su ipak više kod uzoraka prešanih većim tlakom.
- na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je podešavanjem procesnih parametara moguće iz elementarnih prahova proizvesti leguru titana koja sadrži 4 at% Cu.

6. Literatura

- [1] E. Karakulak, Characterization of Cu–Ti powder metallurgical materials, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 24 (2017), 83-90
- [2] Z.J. Wally, W. Van Grunsven, F. Claeysens, R. Goodall, G.C. Reilly, Porous Titanium for Dental Implant Applications, *Metals*, 5 (2015), 1902-1920
- [3] L. Bolzoni, F. Yang, Development of Cu-bearing powder metallurgy Ti alloys for biomedical applications. *J Mech Behav Biomed Mater.* 94 (2019), 41-48
- [4] S.A. Tsukerman, *Powder Metallurgy*, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1965.
- [5] G. Randall, *A - Z of Powder Metallurgy*, Elsevier Science, 2005.
- [6] G.S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2002.
- [7] <https://studentlesson.com/powder-metallurgy-process/> (10.02.2023.)
- [8] R. Elayidom, A. Akhil Mohan, R. Vijayakumar, N. Rajesh, V. Balakrishnan and D. Thirumalaikumarasamy, Fabrication of stainless steel matrix composites containing up to 15 % boron carbide, 2017.
- [9] W. Brian James, Hoeganaes Corporation, *Powder Metallurgy Methods and Applications*, 2015.
- [10] <https://www.scribd.com/document/516287135/MCE313-Processing-of-Polymers> (14.02.2023.)
- [11] B. Al-Mangour, *Powder metallurgy of stainless steel: State-of-the art, challenges, and development*, School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, 2015.
- [12] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61477> (20.02.2023.)
- [13] G. Lütjering, C. J. Williams, *Titanium* second edition, 2003.
- [14] <https://www.istockphoto.com/photo/raw-ilmenite-stone-on-white-gm1081110040-289878601> (1.03.2023.)
- [15] V. Bišćan i V. Luetić, Svojstva titana i njegovih legura, *Zbornik Veleučilišta u Karlovcu*, 2(2012)1, 9-19
- [16] C.N. Elias, J.H.C. Lima, R. Valiev, and M.A. Meyers, *Biomedical Applications of Titanium and its Alloys*, Biological Materials Science, 2008.
- [17] M. El Khalloufi, O. Drevelle, G. Soucy, *Titanium: An Overview of Resources and Production Methods*. Minerals, 2021.
- [18] A Eze, T. Rotimi, M. Durowoju, W. Kupolati, I. Ibrahim, B. & Obadele, P. Olubambi, S. Diouf, Effect of titanium addition on the microstructure, electrical conductivity, thermal

conductivity and mechanical properties of copper by using SPS for the preparation of Cu-Ti alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.

[19] M. Jajčinović, Lj. Sloakr Benić, *Biomaterijali na bazi titana, Kemija u industriji*, 72 (2023) 7-8, 505-513

[20] Y. M. Tu, W. J. Wang, X. F. Liu, Q. H. Feng, The compositional homogenization control of Cu-Ti alloys prepared by accumulative roll bonding-deformation diffusion process, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022.

[21] KN. Campo, DD. de Lima, NL. Éder Sócrates, R. Caram, On the selection of Ti–Cu alloys for thixoforming processes: Phase diagram and microstructural evaluation. *J Mater Sci.*, 2015, 8007-8017.

[22] Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook, Vol.3, ASM International, Ohio, 2006.

[23] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (20.06.2023.)

[24] <https://nanoearth.ictas.vt.edu/access/selector/sem.html> (01.07.2023.)

[25] <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (15.08.2023.)

[26] [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_\(EDS\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_(EDS)) (28.08.2023.)

[27] <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/an-introduction-to-the-light-microscope-light-microscopy-techniques-and-applications-351924> (01.09.2023.)

[28] <https://www.olympus-ims.com/en/microscope/szx/> (06.09.2023.)

Životopis

Osobni podaci

Ime i prezime: Iva Rajić

Adresa: Tarno 8, 10310 Ivanić-Grad

Datum/mjesto rođenja: 26.03.1998., 10000 Zagreb

Mobitel: 097/964-8777

E-mail: rajciva2603@gmail.com

Obrazovanje:

2005.-2013. Osnovna škola Đure Deželića

2008.-2013 Osnovna glazbena škola Milke Trnine, instrument: Flauta

2013.-2017. SŠ Ivan Švear, Naftno-rudarski tehničar

2017. – 2021. Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija

Znanja i vještine:

Materinski jezik: hrvatski

Ostali jezici: engleski, njemački

Računalne vještine: MS Office (Word, Excel, PPT); SolidWorks, Autocade

- pouzdana, odgovorna, samostalna

Radno iskustvo:

2021. – trenutno: Ministarstvo kulture, Runjaninova 2 , Zagreb.

2023. – trenutno: Ministarstvo unutarnjih poslova, Ravnateljstvo policije, Ilica 335, Zagreb.