

Sinteza i karakterizacija modificiranog tvrdog metala

Nikić, Marta

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:115:909120>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



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

Marta Nikić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, siječanj 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marta Nikić

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MODIFICIRANOG TVRDOG METALA

DIPLOMSKI RAD

Mentorica: prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskoga 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, siječanj 2022.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

◆ FAKULTETSKO VIJEĆE ◆

KLASA: 602-04/21-04/14
URBROJ: 2176-78/21-04- 144
Sisak, 22. rujna 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 12. redovitoj sjednici od 22. rujna 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.

Studentici diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* MARTI NIKIĆ (M-98/19) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Sinteza i karakterizacija modificiranog tvrdog metala" ("Synthesis and characterization of modified hard metal") imenuje se **prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić**.

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,
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 Marta Nikić
- 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

IME: MARTA
PREZIME: NIKIĆ
MATIČNI BROJ: 0124123842 (M-98/19)

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:

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MODIFICIRANOG TVRDOG METALA

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

Sisak, 18.12.2021

Marta Nikić

(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.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof.dr.sc. Ljerki Slokar Benić na svim korisnim savjetima, na strpljenju, uloženom vremenu i danome trudu prilikom izrade ovoga diplomskoga rada. Također, zahvaljujem se svojoj obitelji na konstantnoj podršci tijekom studiranja.

SAŽETAK

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MODIFICIRANOG TVRDOG METALA

Tvrđi metali su komercijalno najstariji i najpoznatiji predstavnici materijala proizvedenih metalurgijom praha. Posjeduju izvrsna svojstva prikladna za brojne industrijske primjene.

Tvrđi metal je kompozitni materijal sastavljen od dvije glavne faze: volframovog karbida i veziva. U ovom diplomskom radu klasičnim postupcima metalurgije praha je proizveden modificirani tvrđi metal s 10 % nikla kao veziva (WC-10Ni) s ciljem dobivanja nemagnetičnog materijala koji će se moći koristiti za izradu alata za prešanje prahova u procesu proizvodnje magneta tehnologijom metalurgije praha. Korištene su tri temperature sinteriranja kako bi se utvrdile ovisnosti i povezanosti mikrostrukture i svojstava s procesnim parametrima.

Utvrđeno je da cilj, u smislu proizvodnje nemagnetičnog materijala, nije postignut, ali su dobiveni vrlo vrijedni rezultati vrlo bliski očekivanim. Daljnjim istraživanjima potrebno je ustanoviti dodatne informacije kako bi se optimirali procesni parametri koji će rezultirati proizvodnjom nemagnetičnog tvrdog metala s niklom kao alternativnim vezivom.

Ključne riječi: metalurgija praha, tvrđi metal, koercitivna sila, tvrdoća

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED HARD METAL

Hard metals are commercially the oldest and the best known representatives of materials produced by powder metallurgy. They possess excellent properties that are suitable for numerous industrial applications.

Hard metal is a composite material consisting of two major phases: tungsten carbide and binder. In this master's thesis modified hard metal with 10 % of nickel as binder (WC-10Ni) was produced by classic powder metallurgy. The goal was to obtain a nonmagnetic material that would be suitable as powder pressing tool in the production of magnets by powder metallurgy. Three different temperatures of sintering were used with purpose to determine a dependence and correlation of microstructure and properties with processing parameters.

It was established that main goal, in the context of nonmagnetic material production, was not obtained. Nevertheless, very valuable results were accomplished that are very close to the desired. Further investigations are needed to establish additionally information that could be used for an optimization of processing parameters that would result in the production of nonmagnetic hard metal with nickel as alternative binder.

Key words: powder metallurgy, hard metal, coercive force, hardness

POPIS SLIKA

- Slika 2.1. Prikaz shematski podjele kompozita s obzirom na matricu i ojačalo [1]
Slika 2.2. Prikaz i usporedba najosnovnih tipova kompozita s obzirom na oblik ojačala:
a) kompoziti s česticama, b) kompoziti s vlaknima i c) slojeviti kompoziti [1]
Slika 2.3. Proizvodi od kompozita s keramičkom matricom [6]
Slika 2.4. Prikaz različite orijentacije vlakana [4]
Slika 2.5. Prikaz jednoga primjera sendvič konstrukcije [4]
Slika 3.1. Rast brzine rezanja korištenjem novih materijala [8]
Slika 3.2. Prikaz ovisnosti tvrdoće kristalnih mješanaca o njihovom sastavu [8]
Slika 3.3. Izotermički presjek oko 1450°C i 2200°C u sustavu WC-TiC-TaC [8]
Slika 3.4. List kružne pile proizveden iz tvrdog metala [17]
Slika 3.5. Pile za rupe načinjene od tvrdog metala [17]
Slika 3.6. Prikaz tokarskog alata sa pločicom [17]
Slika 3.7. Prikaz mikrosvrđala koja se koriste tijekom obrade matične ploče [18]
Slika 4.1. Nastajanje „vrata“ kod procesa sinteriranja Ni-čestica [15]
Slika 4.2. Shematski prikaz stadija sinteriranja u čvrstom stanju za slobodno nasipani prah [6]
Slika 4.3. Prikaz različitih stadija tijekom sinteriranja dviju čestica [6]
Slika 4.4. Prikaz faza zgušnjavanja pri sinteriranju u tekućoj fazi [6]
Slika 4.5. Shematski prikaz podjele sinteriranja bez utjecaja vanjskog tlaka [6]
Slika 4.6. Shematski prikaz tijeka izrade sinteriranih dijelova [6]
Slika 5.1. Prikaz postupka mljevenja u kugličnom mlinu [6]
Slika 5.2. Shematski prikaz mlina sa kuglicama [6]
Slika 5.3. Horizontalni kuglični mlin
Slika 5.4. Shematski prikaz jednoosnog kompaktiranja u kalupu [20]
Slika 5.5. Hidraulička preša Eitel
Slika 5.6. Protočna peć za sinteriranje
Slika 5.7. Shematski prikaz protočne peći za sinteriranje [6]
Slika 5.8. Prikaz magnetske petlje histereze [21]
Slika 5.9. Prikaz odnosa između M_s , H_c i mikrostrukture tvrdih metala [10]
Slika 5.10. Utjecaj sadržaja kobalta i veličine zrna na H_c [10]
Slika 5.11. Uređaj za mjerenje koercitivne sile
Slika 5.12. Brušenje i poliranje uzoraka
Slika 5.13. Svjetlosni mikroskop Olympus GX 51
Slika 5.14. Scanning elektronski mikroskop
Slika 5.15. Nagrizanje uzoraka
Slika 5.16. Shematski prikaz mjerenja tvrdoće [11]
Slika 6.1. Uzorci 1 i 2 nakon kompaktiranja
Slika 6.2. Ovisnost sinterirane gustoće o temperaturi sinteriranja
Slika 6.3. Usporedba gustoće prije i nakon sinteriranja
Slika 6.4. Ovisnost koercitivne sile o temperaturi sinteriranja
Slika 6.5. Ovisnost koercitivne sile o sinteriranoj gustoći
Slika 6.6. Snimke polirane površine ispitnih uzoraka tvrdog metala
Slika 6.7. Mikrostruktura uzorka 1, 1340 °C
Slika 6.8. Mikrostruktura uzorka 3, 1390 °C
Slika 6.9. Mikrostruktura uzorka 5, 1450 °C

Slika 6.10. Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja

Slika 6.11. Ovisnost tvrdoće o sinteriranoj gustoći

POPIS TABLICA

Tablica 3.1. Topljivost karbida u Co, Ni i Fe u čvrstom stanju [8]

Tablica 3.2. Podjela tvrdih metala prema normi ISO 513 [15]

Tablica 3.3. Prikaz kemijskog sastava tvrdog metala (TM) [15]

Tablica 3.4. Prikaz klasifikacije tvrdog metala prema veličini zrna karbidne faze [15]

Tablica 3.5. Primjeri najčešćih tvrdih metala sa najvažnijim svojstvima [16]

Tablica 4.1. Temperatura i vrijeme sinteriranja za prahove nekih metala [15]

Tablica 6.1. Fizikalne karakteristike praha volframovog karbida

Tablica 6.2. Kemijski sastav nikla

Tablica 6.3. Masa i dimenzije kompaktiranih uzoraka

Tablica 6.4. Gustoća kompaktiranih uzoraka

Tablica 6.5. Rezultati određivanja gustoće sinteriranih uzoraka

Tablica 6.6. Koercitivna sila sinteriranih uzoraka

Tablica 6.7. Tvrdoća sinteriranih uzoraka

POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

ABS plastic - akrilonitril/butadien/stirenska plastika,
B - ukupno magnetsko polje unutar uzorka,
 B_o - vanjsko magnetno polje,
CMC (eng. Ceramic Matrix Composite) - kompozit s keramičkom matricom,
CCC (eng. Carbon-Carbon Composite) - kompozit s ugljičnom matricom,
CIP (eng. Cold Isostatic Pressing) - hladno izostatsko prešanje,
D - promjer čestice,
 d - promjer uzorka,
E - modul elastičnosti,
F - udarna sila,
H - jakost vanjskoga magnetnoga polja,
HIP (eng. Hot Isostatic Pressing) - vruće izostatsko prešanje,
HV - tvrdoća po Vickersu,
 H_c - koercitivna sila,
 h - visina uzorka,
M - magnetizacija uzorka materijala koji se nalazi unutar zavojnice,
MMC (eng. Metal Matrix Composite) - kompozit s metalnom matricom,
 M_s - magnetsko zasićenje,
 m_{ot} - masa otpreska,
 m_z - masa sinteriranog uzorka na zraku,
 m_t - masa tekućine koja je istisnuta uranjanjem uzorka,
PMC (eng. Polymer Matrix Composite) - kompozit s polimernom matricom,
PA - poliamid,
PP - polipropilen,
PE - polietilen,
 p - Laplaceov tlak,
 r - promjer vrha prskotine,
SEM - scanning elektronski mikroskop,
TM - tvrdi metal,
VC - vanadijev karbid,
 V_{ot} - volumen otpreska,
WC - volframov karbid,
 z - odstupanje sastava od omjera 1:1,
 α faza - heksagonski volframov karbid (WC),
 β faza - matrica (najčešće Co ali može biti i Ni ili Fe) zasićena tvrdom fazom,
 γ faza - kubični karbid mješanac (W,Ti)C,
 γ - površinsko naprezanje ili specifična slobodna površinska energija,
 α_1 i α_2 - najveći i najmanji radijus zakrivljenja površine,
 η faza - karbidi nastali razugljičavanjem tijekom sinteriranja, npr. $(Co_3W_3)C$ i $(Co_6W_6)C$,
 μ_o - permeabilnost u vakuumu,
 ρ_t - teorijska gustoća tvrdoga metala,
 ρ_{ot} - gustoća otpreska (kompakta),
 ρ_s - gustoća sinteriranog uzorka.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. KOMPOZITNI MATERIJALI	2
2.1. Podjela kompozita prema vrsti matrice.....	3
2.1.1. Kompoziti s keramičkom matricom.....	4
2.1.2. Kompoziti s metalnom matricom.....	5
2.1.3. Kompoziti s polimernom matricom	5
2.1.4. Ugljik-ugljik kompoziti.....	6
2.2. Podjela kompozita prema obliku ojačala	6
2.2.1. Kompoziti ojačani česticama	6
2.2.2. Kompoziti ojačani vlaknima	7
2.2.3. Strukturni kompoziti	8
3. TVRDI METALI	10
3.1. Kratki prikaz povijesnog razvoja tvrdih legura i tvrdih metala	10
3.2. Sastav i mikrostruktura tvrdih metala	12
3.2.1. Nikal kao vezivo	15
3.3. Svojstva tvrdih metala.....	15
3.4. Primjena tvrdih metala.....	18
4. SINTERIRANJE.....	22
4.1. Sinteriranje u čvrstom stanju.....	24
4.2. Sinteriranje u tekućoj fazi	26
5. EKSPERIMENTALNI DIO	31
5.1. Odabir polaznih prahova i plan eksperimenta.....	31
5.2. Izrada mješavine prahova.....	31
5.3. Kompaktiranje u kalupu.....	34
5.4. Uklanjanje plastifikatora prije sinteriranja.....	36
5.5. Sinteriranje u protočnoj peći	37
5.6. Određivanje gustoće kompakta	39
5.7. Određivanje koercitivne sile	40
5.8. Metalografska priprema i analiza uzoraka	44
5.9. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu	47
6. REZULTATI I RASPRAVA	50
6.1. Karakterizacija polaznih prahova.....	50

6.2.	Kompaktiranje praha.....	51
6.3.	Određivanje gustoće.....	51
6.4.	Mjerenje koercitivne sile.....	54
6.5.	Analiza polirane površine	56
6.6.	Mjerenje tvrdoće	60
7.	ZAKLJUČAK.....	63
8.	LITERATURA	64
	Životopis	66

1. UVOD

Tvrđi metali ili cementirani karbidi komercijalno su najstariji i najpoznatiji predstavnici materijala dobivenih metalurgijom praha s izvrsnim svojstvima prikladnim za brojne industrijske primjene. Tvrđi metal je kompozitni materijal sastavljen od dvije glavne faze: volframovog karbida i veziva.

U ovom radu je umjesto klasičnog tvrdog metala volframovog karbida s dodatkom kobalta (WC-Co), tehnologijom metalurgije praha proizveden modificirani tvrđi metal s 10 % nikla kao veziva (WC-10Ni) s ciljem dobivanja nemagnetičnog materijala koji će se moći koristiti za izradu alata za prešanje prahova u procesu proizvodnje magneta također tehnologijom metalurgije praha.

Diplomski rad se sastoji od dva dijela, odnosno teorijskoga i eksperimentalnog dijela. U teorijskom dijelu rada su detaljno opisani kompozitni materijali te tvrđi metali i njihova primjena. Zatim je predstavljena metalurgija praha kao tehnologija za proizvodnju tvrdih metala s opisom pojedinih postupaka. U eksperimentalnom dijelu su navedeni i objašnjeni postupci proizvodnje uzoraka kao i metode njihove karakterizacije. Nakon toga su navedeni i raspravljani rezultati istraživanja iz čega su na kraju izvedeni zaključci.

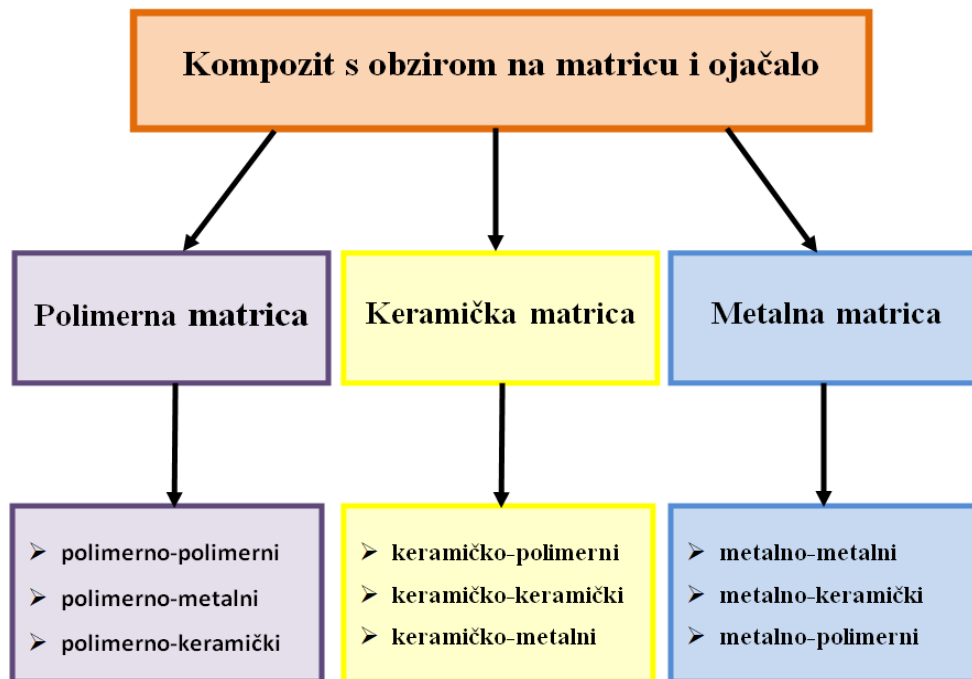
2. KOMPOZITNI MATERIJALI

S obzirom na to da tvrdi metali pripadaju skupinu kompozitnih materijala, u nastavku će biti pobliže opisani kompozitni materijali. To su materijali do čijeg nastanka dolazi umjetnim spajanjem dva ili više materijala različitih svojstava, kako bi nastao materijal koji ima takva svojstva kakva ne posjeduje ni jedna komponenta zasebno. Time se kod nastalih ili dobivenih novih materijala dobivaju neobične kombinacije svojstava, kao što su: tvrdoća, električna vodljivost, antikorozivnost (kemijska postojanost), krutost, toplinska vodljivost, ponašanje pri visokim temperaturama, čvrstoća itd.

Svaki kompozitni materijal mora sadržavati:

- matricu i
- ojačalo.

Ovisno o vrsti matrice i ojačala, kompozitni materijali se mogu razvrstati u nekoliko skupina, kao što prikazuje slika 2.1.

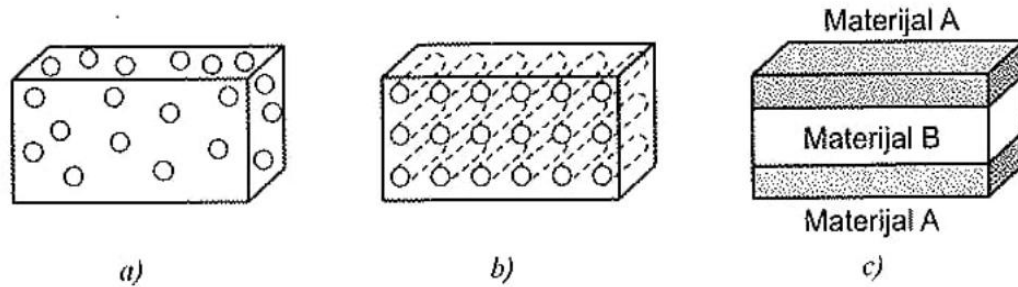


Matrica može biti:

- keramička,
- metalna i
- polimerna.

Kompoziti se prema obliku ojačala mogu razvrstati na:

- kompozite s česticama: s velikim česticama i disperzijom,
- slojevite kompozite i sendvič konstrukcije (strukturni kompoziti) i
- vlaknima ojačane kompozite, prikazano na slici 2.2. [1,2].



Slika 2.2. Prikaz i usporedba najosnovnijih tipova kompozita s obzirom na oblik ojačala: a) kompoziti s česticama, b) kompoziti s vlaknima i c) slojeviti kompoziti [1]

Vrlo važni faktori, koji imaju utjecaj na ukupno ponašanje kompozita su sljedeći:

- svojstva matrice i ojačala,
- volumni udio konstituenata,
- priroda i jakost veza među konstituentima,
- raspodjela i veličina konstituenata i
- oblik konstituenata.

Matrica kompozitnog materijala ima višestruku funkciju. Glavna zadaća matrice je da drži ojačala zajedno te daje kompozitu vanjski oblik. Nadalje, matrica štiti ojačala od vanjskih utjecaja i ima važnu funkciju u prijenosu opterećenja na ojačalo. Također određuje kako će se materijal ponašati s obzirom na djelovanje atmosferilija [2,3].

2.1. Podjela kompozita prema vrsti matrice

Matrica može biti: metalna, keramička, polimerna i ugljična. Prema materijalu matrice, kompoziti se dijele na kompozite s:

- keramičkom matricom (eng. Ceramic Matrix Composites, CMC),
- metalnom matricom (eng. Metal Matrix Composites, MMC),
- polimernom matricom (eng. Polymer Matrix Composites, PMC) i
- ugljičnom matricom (eng. Carbon-Carbon Composites, CCC) [2,3].

2.1.1. Kompoziti s keramičkom matricom

Kompoziti s keramičkom matricom su vrsta kompozitnog materijala u kojima je matrica od keramike dodatno ojačana. Naime, ova vrsta kompozita ima veliku čvrstoću i otpornost prema visokim temperaturama, ali općenito im je slaba lomna žilavost. Stoga se kao ojačala najčešće koriste čestice ili viskeri.

Kao matrica u ovoj vrsti kompozita može se koristiti oksidna ili neoksidna keramika. Kada se koristi oksidna keramika, to je najčešće Al_2O_3 , a mogu biti i ZrO_2 i Al_2TiO_5 . Kao neoksidne keramike najčešće se koriste karbidi volframa, silicija, bora i titana: WC, SiC, B_4C , TiC.

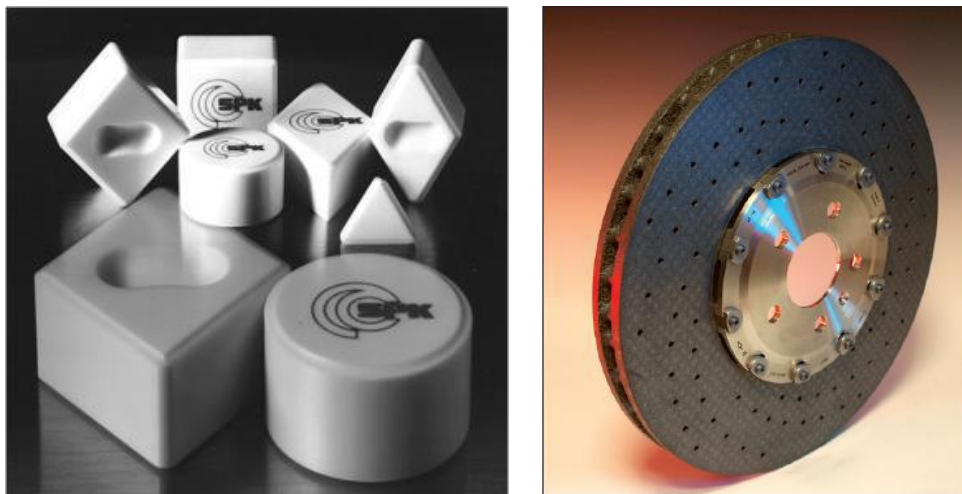
Neoksidna keramika u odnosu na oksidnu ima višu temperaturu taljenja, nižu gustoću, višu tvrdoću i čvrstoća pri visokim temperaturama.

Najčešće se kompoziti s keramičkom matricom proizvode tehnologijom metalurgije praha i to postupcima toplog prešanja, vrućeg izotatskog prešanja ili sinteriranja u prisustvu tekuće faze.

Svojstva koja su važna, a odnose se na kompozite s keramičkom matricom su sljedeća. Ovi CMC:

- su stabilni pri ekstremno visokim temperaturama,
- su otporni na koroziju,
- imaju malu masu,
- su otporni na toplinske šokove,
- su otporni na trošenje i
- imaju povišenu tvrdoću.

Kompoziti s keramičkom matricom svoju primjenu imaju u uvjetima koji zahtijevaju postojanost pri vrlo visokim temperaturama odnosno primjenjuju se za dijelove koji su mehanički opterećeni u radu na visokim temperaturama, a koje mogu iznositi i više od $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Stoga se primjenjuju za izradu reznih pločica i kočionih diskova (slika 2.3.), brtvenih prstenova, dijelova filtera i izmjenjivača topline, a koriste se i u obliku tankih slojeva na metalnim podlogama [2, 4-6].



Slika 2.3. Proizvodi od kompozita s keramičkom matricom [6]

2.1.2. Kompoziti s metalnom matricom

Aluminij se najčešće koristi kao metalna matrica kompozita, jer se tako ostvaruju određene prednosti, kao što je niska cijena te jednostavna proizvodnja u odnosu na druge metalne matrice.

Kao matrica, pored aluminija, često se koristi i magnezij, a njegova glavna je karakteristika jako mala gustoća, koja se kreće oko 1700 kg/m^3 . Također se može koristiti titan, jer daje izrazito visoka mehanička svojstva, postojana pri visokim temperaturama i otporan je na djelovanje korozije.

Može se koristiti i bakrena matrica koja daje malu toplinsku rastezljivost i povišenu toplinsku vodljivost.

Matrice od superlegura i čelika (Ni i Co + W, Mo, Al i Ti) se koriste pri ekstremno visokim temperaturama, koje se mogu kretati i do 1400°C

Najvažnija svojstva koja vrijede za sve kompozite s metalnom matricom su:

- visoka toplinska vodljivost,
- visoka specifična krutost i čvrstoća,
- niska toplinska rastezljivost,
- visoka električna vodljivost i
- vrlo zadovoljavajuća mehanička svojstva pri povišenim i visokim temperaturama [4].

2.1.3. Kompoziti s polimernom matricom

U ovoj vrsti kompozita plastomeri i duromeri se primjenjuju kao matrica.

Plastomeri su:

- polietilen (PE),
- akrilonitril/butadien/stirenska plastika (ABS plastic),
- poliamid (PA) i
- polipropilen (PP).

Kao druga vrsta matrice se koriste duromeri:

- epoksidne,
- esterske,
- poliesterske,
- fenolne smole,
- vinil esterske itd.

U proizvodnji se više primjenjuju duromer matrice.

Najvažnija svojstva kompozita s polimernom matricom su:

- dobra obradivost i žilavost,
- zadovoljavajuća korozijska otpornost i
- izraženo visok omjer čvrstoća/masa [4].

2.1.4. Ugljik-ugljik kompoziti

Za njih se kaže da su novija vrsta kompozita, odnosno spadaju u generičku klasu kompozita. Proizvede se u velikim količinama različitog oblika, odnosno od jednostavnih do n-slojeva. Zbog mogućnosti da se proizvede veliki broj različitih oblika CCC-a njihova svojstva mogu se promijeniti prema želji proizvođača, odnosno prema zahtjevima koji se moraju zadovoljiti.

Jedan od glavnih nedostataka je što oksidiraju na temperaturama višima od 450 °C, pa se zbog toga mora koristiti zaštita od oksidacije, a u tu svrhu se koristi inhibitor oksidacije.

Najvažnija svojstva koja treba spomenuti za ugljik-ugljik kompozite su:

- visoka vlačna čvrstoća - ne dolazi do njene promjene ni na temperaturi višoj od 2000 °C
- visoka toplinska vodljivost,
- visoka žilavost i visoki modul elastičnosti,
- otpornost na puzanje,
- mala osjetljivost prema toplinskom šoku i
- niska toplinska rastezljivost [3,4].

2.2. Podjela kompozita prema obliku ojačala

Ojačala se nalaze unutar matrice kompozita. Prema obliku ojačala kompoziti se dijele na tri osnovne grupe. One se dalje mogu podijeliti na manje grupe. Kao što je već navedeno, s obzirom na oblik ojačala kompoziti mogu biti:

- kompoziti ojačani česticama,
- kompoziti ojačani vlaknima i
- strukturni kompoziti [3].

2.2.1. Kompoziti ojačani česticama

Kod ove je vrste kompozita ojačalo u obliku čestica. Ojačanjem čestica dolazi do porasta otpornosti materijala matrice na distorziju. Otpornost ovisi o načinu disperzije čestica unutar same matrice. Čestice mogu biti od nitrida, oksida, karbida, kao što je na primjer SiC, Al₂O₃, TiC, BN, WC itd. Prema veličini čestica, kompoziti se dijele na dvije skupine, a to su:

- kompoziti s disperzijom, kod kojih su čestice promjera do 0,1 μm i
- kompoziti s velikim česticama, kod kojih čestice imaju promjer veći od 0,1 μm [2].

2.2.2. Kompoziti ojačani vlaknima

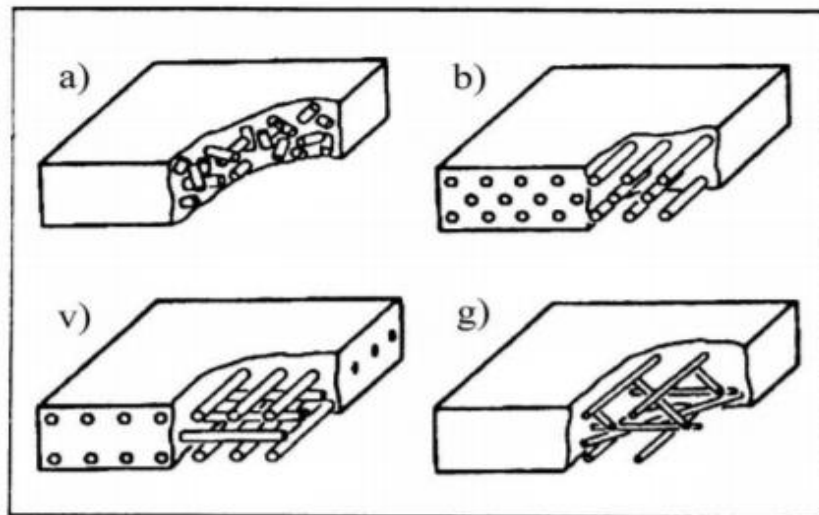
Kompoziti koji su ojačani vlaknima spadaju u grupu anizotropnih materijala, jer imaju dobra svojstva u smjeru vlakana. Vlakna možemo razlikovati prema:

- promjeru,
- vrsti,
- orijentaciji,
- duljini i
- hibridizaciji.

Svojstva bitna za ovu vrstu ovise o:

- volumnom udjelu vlakana,
- svojstvima matrice i ojačala,
- usmjerenosti vlakana i
- omjer duljina / promjer vlakna.

Slika 2.4. prikazuje različite orijentacije vlakana u vlaknima ojačanim kompozitnim materijalima. Na slici 2.4.a su prikazna kratka, slučajno orijentirana vlakna. Na slici 2.4.b prikazana su duga vlakna koja su orijentirana u jednom smjeru. Na slici 2.4.c prikazana su duga i međusobno okomito orijentirana vlakna, dok su na slici 2.4.d prikazana duga, isprepletena i slučajno orijentirana vlakna.



Slika 2.4. Prikaz različite orijentacije vlakana [4]

Najvažnija svojstva vlakana su:

- kontrolirana rastezljivost pri povišenim i visokim temperaturama te
- povišena toplinska stabilnost.

Kompoziti ojačani vlaknima imaju poboljšana mehanička svojstva poput:

- krutosti,
- žilavosti,
- čvrstoće i
- povećanog omjera čvrstoće/gustoće, zahvaljujući ugradnji krutih, krhkih i čvrstih vlakana u mekaniju (duktilniju matricu).

Materijal matrice može transportirati opterećenje na vlakna i osiguravati zadovoljavajuću duktilnost i žilavost. To je zbog toga, jer vlakna transportiraju (nose) značajni dio opterećenja. Zbog toga je važna veza između vlakana i matrice [4].

Vlakna mogu biti kontinuirana i diskontinuirana. Kontinuirana vlakna osiguravaju bolja svojstva, ali se teže mogu ugraditi u samu matricu i proizvode. Diskontinuirana vlakna se lakše ugrađuju u matricu te tako dolazi do nastanka materijala visoke krutosti i visoke čvrstoće [4].

2.2.3. Strukturni kompoziti

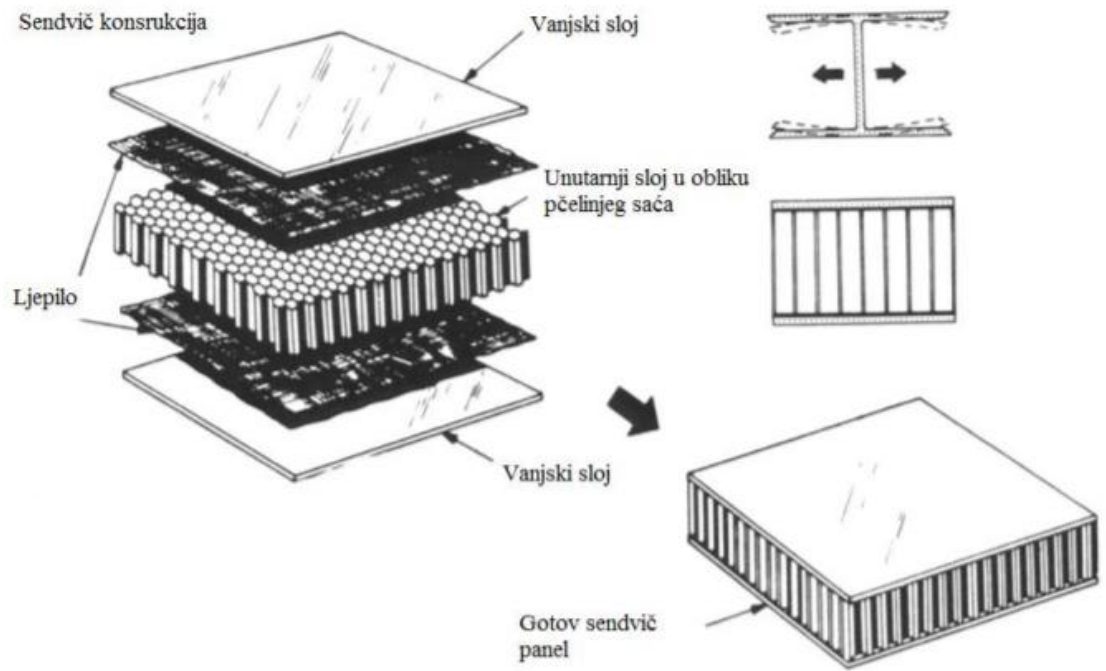
Oni se obično sastoje od kompozitnog i homogenog materijala, a dobivena (rezultirajuća) svojstva ne ovise o svojstvima materijala koji čine kompozit, nego ovise i o geometrijskom dizajnu raznih strukturnih elemenata.

Dvije grupe koje se najčešće pojavljuju unutar strukturnih kompozita su:

- laminarni kompoziti i
- sendvič konstrukcije.

Laminarni kompoziti su materijali koji se sastoje od slojeva materijala, a ti su slojevi povezani u cjelinu. Broj slojeva može varirati od najmanje dva sloja pa do više slojeva, odnosno broj slojeva ovisi o svojstvima koja se žele dobiti. Orijehtacija slojeva je izrazito bitna. Povezivanje većeg broja slojeva materijala različito međusobno orijentiranih rezultira konačnim materijalom koji ima poboljšana svojstva.

Sendvič konstrukcija se sastoji od dva vanjska sloja koja imaju višu čvrstoću i manju debljinu. Unutar slojeva nalazi se deblji sloj, odnosno jezgra, koji ima manju gustoću. Značajniji dio opterećenja površine te opterećenja uzrokovana poprečnim savijanjem nose vanjski slojevi. Jezgra razdvaja vanjske slojeve materijala, osigurava otpornost na deformaciju i određuje smičnu čvrstoću uzduž ravnina. Na slici 2.5. prikazano je nastajanje sendvič konstrukcije [4].



Slika 2.5. Prikaz jednoga primjera sendvič konstrukcije [4]

3. TVRDI METALI

3.1. Kratki prikaz povijesnog razvoja tvrdih legura i tvrdih metala

U industriji su se najprije proizvodile i koristile lijevane tvrde legure, koje su u literaturi poznate pod imenom Stellite. Imale su jako visoki udio ugljika (25 do 33 %), volframa (35 do 55 %), kroma (10 do 33 %) i kobalta do 10 %. Imale su najveću primjenu u strojnim dijelovima koji su izloženi velikom trošenju.

Daljnijim razvojem industrije dolazi do nastanka kvalitetnih sinteriranih tvrdih metala, te su skoro tvrde legure istisnute. Još se koriste u konstrukcijskoj primjeni za proizvodnju kliznih elemenata u strojarstvu i elektrotehnici, za proizvodnju vodilica konca u tekstilnoj industriji itd. [7].

Tvrde metale smatramo sinteriranim tehničkim metalima, koji su sastavljeni od tvrde faze i vezivnog metala. Kao tvrda faza koriste se nitridi ili karbidi prijelaznih metala koji se nalaze u IV.A, V.A te VI.A skupinama periodnog sustava. Tvrda faza je zaslužna za visoku tvrdoću konačnog tvrdog metala, a koja je rezultat jakih veza među atomima u kristalnoj rešetci. Posljedica tih jakih međuatomskih veza je visoka temperatura taljenja kao i visoki modul elastičnosti, ali i mali koeficijent toplinskog rastezanja tvrdog metala. Kao vezivna faza najčešće se još uvijek koristi kobalt, ali se istražuju i alternativna veziva poput nikla [8].

Početak 20. stoljeća je jako bitan za tvrde metale, jer počinje se naglo istraživati proces sinteriranja kao i laboratorijske metode proizvodnje. Začetnici nove industrijske discipline poznate pod nazivom metalurgija praha bili su: H. Moissan, Trosst, Wedekind, Honigschmidt. Nagli razvoj industrije žarulja započinje zbog uvođenja industrijskog sinteriranja 1909. godine kojim je proizvedna volframova žarna nit. Uspjelo se provesti dobivanje karbida neposrednim spajanjem ugljika i metala, na temelju znanstvenih radova od Sittiga, Friedricha, Moersa, Bickera i Agtea.

Dijamanti se pokušavaju zamijeniti primjenom čistog volframovog karbida, ponajviše zbog svoje skupoće, otpornosti na trošenje te još zbog jako velike tvrdoće. Prvo su se pokušali zamijeniti s lijevanim volframovim karbidom, a nakon tih pokušaja na kraju se prelazi na zamjenu sa sinteriranim.

H. Voigtlander i H. Lohmann su uspješno 1914. godine uspjeli proizvesti u elektrolučnoj peći prve bruseve izrađene od lijevanog volframovog karbida. Proizvedeni prvi karbidi bili su zadovoljavajuće tvrdoće, ali nisu imali dobru kvalitetu. Naime, kvaliteta im je bila neujednačena zbog stvaranja lunkera i izdvajanja grafita.

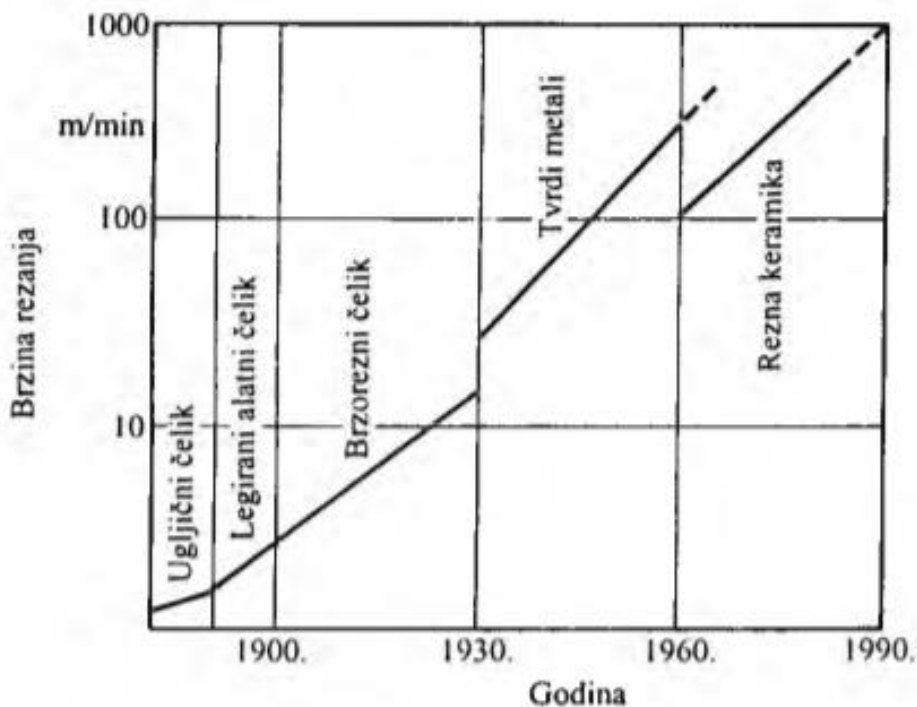
A. Kopietz i G. Fuchs su zahvaljujući svojim istraživanjima, uspjeli legiranjem volframovog karbida (WC) sa željezom, manganom, kobaltom i niklom, a zatim i s kromom i titanom proizvesti dosta žilavije, ali i znatno mekše materijale. Ova dva istraživača su zaslužna i za uvođenje postupka sinteriranja pod tlakom kojeg su koristili za dobivanje legure Tizit. Kod legure Tizit se pokušalo kasnije povećati sadržaj titanova karbida, a da pri tom sadrži što manji udio željezne grupe [7].

Njemačka tvrtka Krupp je 1926. godine uvela tvrde metale u proizvodnju te ih nazvala Widia (prema njemačkoj riječi za dijamant). Baza tih tvrdih metala bio je volframov karbid, a kao vezivo korišten je kobalt (WC-Co). Kasnije, 1931. do 1932. godine pojavili su se tvrdi metali s više karbida, npr. WC-TiC-Co i WC-TiC-TaC-Co.

U SAD-u je 1930. godine patentiran tvrdi metal bez WC, koji se je sastojao od 87 % TaC i 13 % Ni. Taj tvrdi metal u literaturi je poznat pod nazivom Ramet. Može se zaključiti da se tijekom razvoja tvrdih metala pokušava smanjiti udio Fe, a povećati što više udjela metalnog karbida.

Metode sinteriranja metalnih karbida su se najviše počele istraživati i poboljšavati nakon II. Svjetskog rata. Počinje se istraživati mogućnosti sinteriranja željeznih materijala i keramičkih materijala te se također smanjuje poroznost proizvoda. Najviše se može zahvaliti postupcima hladnog izostatskog prešanja, CIP (eng. Cold Isostatic Pressing) i vrućeg izostatskog prešanja, HIP (eng. Hot Isostatic Pressing) [7].

Postupak prevlačenja tvrdih metala dobro je razvijen te je u primjeni još od 1960. godine. Postupak se zasniva na principu nanošenja tankog sloja određenog tvrdog materijala na odabrani tvrdi metal, sa svrhom postizanja veće otpornosti na trošenje, boljeg izgleda, te da bi bila još bolja otpornost prema djelovanju korozije itd. Tako se brzina rezanja korištenih tvrdih metala s prevlakama značajno povećavaju, što je prikazano na slici 3.1. [8].



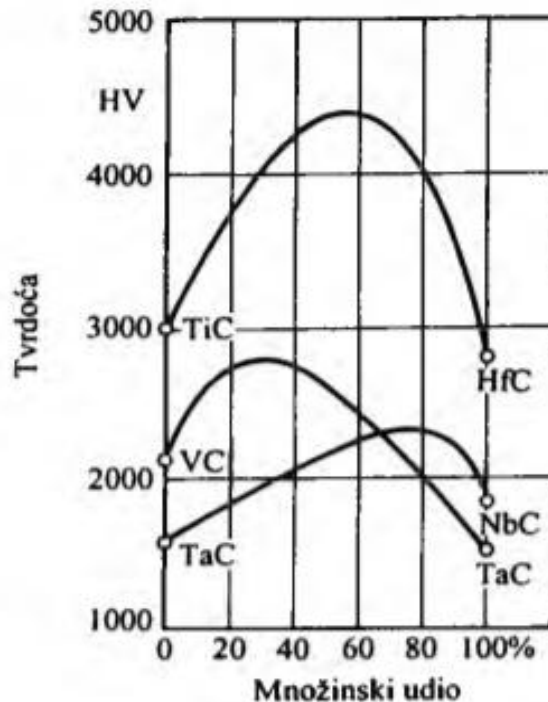
Slika 3.1. Rast brzine rezanja korištenjem novih materijala [8]

Naziv *tvrdi metali* više se koristi u Europi, dok je u SAD-u uobičajen naziv *cementirani karbidi*. Oba naziva označavaju isti materijal, a to je kompozit s metalnom matricom sastavljen od tvrdih keramičkih čestica, najčešće WC u metalnoj matrici. Još je jedan naziv za tvrde metale, a to je kermeti. Oni predstavljaju materijale koji su kombinacija metala i oksidne keramike. Kao takvi skoro ne pokazuju nikakva metalna svojstva i nisu vodiči elektriciteta [7, 9].

3.2. Sastav i mikrostruktura tvrdih metala

Glavna komponenta od koje se sastoji mikrostruktura tvrdih metala je jako tvrda faza, što je uglavnom karbid nekog metala s visokim talištem. Tvrdu fazu karakterizira jako dobra toplinska i električna vodljivost te ima pozitivni toplinski koeficijent električnog otpora, što je glavna karakteristika metala. Spomenuta svojstva i široko područje homogenosti pokazuju njihovu sličnost s metalnim spojevima.

Nitridi i karbidi metala IV.A i V.A podskupine periodnog sustava u koje spadaju: titan, hafnij, cirkonij, niobij i tantal uglavnom kristaliziraju u kubičnom sustavu, a karbidi elementa IV.A podskupine periodnog sustava, kao što su: krom, molibden i volfram kristaliziraju u heksagonskom kristalnom sustavu. Izomorfni kubični karbidi daju međusobnim miješanjem kristalne mješance različitog sastava, a u području gdje ne dolazi do njihovog miješanja često dolazi do povećanja tvrdoće što je prikazano na slici 3.2.



Slika 3.2. Prikaz ovisnosti tvrdoće kristalnih mješanaca o njihovom sastavu [8]

Karbidi kubičnog sastava mogu se pomiješati s volframovim karbidom, pri čemu dolazi do nastanka kubičnih kristalnih mješanaca. Za primjer se može navesti i to da titanov karbid pri 1400 °C otopi jednaku količinu volframovog karbida.

Tvrda faza se jako dobro otapa u rastaljenom vezivnom metalu, a topljivost ovisi o temperaturi. Izraženu visoku topljivost pokazuje volframov karbid u kobaltu, što je prikazano u tablici 3.1. Može se reći da je to jedan od razloga, što se tvrdi metal sastoji od ovih gore spomenutih komponenata [8].

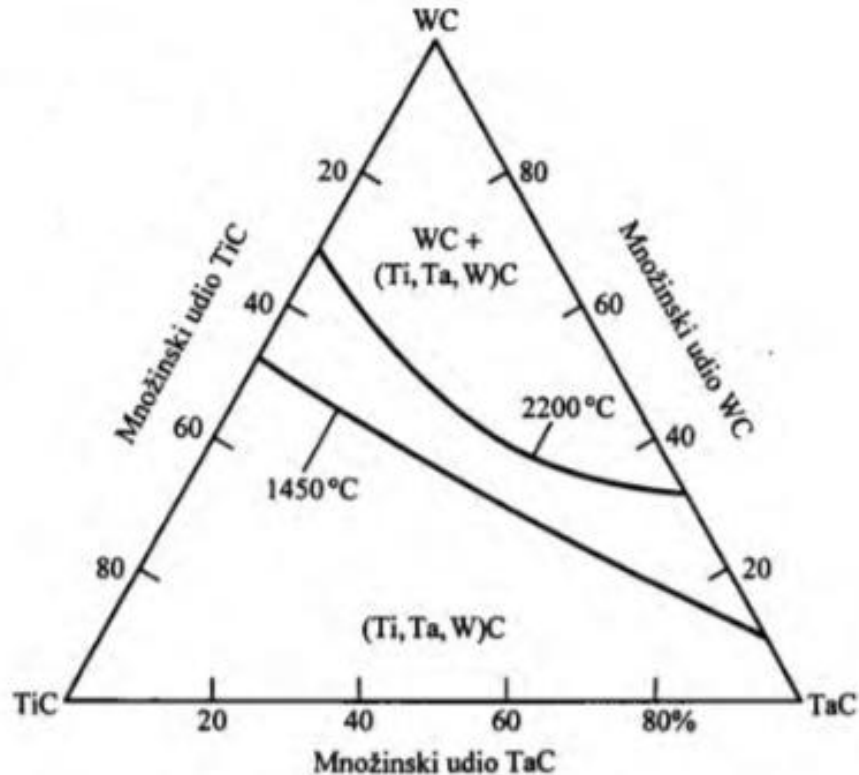
Tablica 3.1. Topljivost karbida u Co, Ni i Fe u čvrstom stanju [8]

<i>Metal</i>	<i>Maseni udio otopljenih karbida</i> %							
	WC	TiC	Smjesa WC:TiC=1:1	TaC	NbC	VC	Mo ₂ C	Cr ₃ C
Kobalt	22	1	2	3	5	6	13	12
Nikal	12	5	5	5	3	7	8	12
Željezo	7	0,5	0,5	0,5	1	3	5	8

U trokomponentnom sustavu W-C-Co maseni udio ugljika u volframovom karbidu iznosi od 6,08 % do 6,20 %, dok je stehiometrijski maseni udio 6,13 %. Izvan tog područja dolazi do nastanka međumetalnih spojeva i složenih karbida, kao što je na primjer η -W₃Co₃C ili dolazi do izlučivanja grafita. Pri tome vlačna čvrstoća opada.

Kod složenog sastava WC-TiC-Co volframovi karbidi se prilikom sinteriranja otapaju u titanovom karbidu sve do zasićenja.

Ako karbidu mješancu (W,Ti)C dodamo TaC, dolazi do nastanka novog karbid mješanca (W, Ti, Ta)C, kojemu je suženo područje postojanja, što je i prikazano na slici 3.3.



Slika 3.3. Izotermički presjek oko 1450 °C i 2200 °C u sustavu WC-TiC-TaC [8]

Titanovi metali koji su na osnovi titanovog karbida TiC i nikla kao vezivnog materijala s dodatkom molibden (II) karbida imaju drugačiju strukturu. Naime, oko primarnih zrna TiC dolazi pri sinteriranju do stvaranja omotača od kubičnih kristala mješanaca $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_{1-z}$ (z predstavlja odstupanje sastava od omjera 1:1), koji su, za razliku od TiC, prekriveni niklom.

Boridi se dosada nisu skoro nikako upotrebljavali kao nosioci tvrdoće. U prisutnosti metala, koji su srodni željezu, ne postoji područje ravnoteže između vezivnog metala i tvrde faze, već dolazi do nastanka krhkih trokomponentnih proizvoda [8].

Uobičajeni tvrdi metal, koji u mikrostrukturi nema grešaka, sastoji se od 3 faze:

- heksagonskoga volframovoga karbida (WC) kao α faze,
- matrica (najčešće Co, ali nam može biti i Ni ili Fe) zasićena tvrdom fazom kao β faze i
- od kubičnog karbida mješanca $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ kao γ faze.

Ukoliko su prisutne u mikrostrukturi, greške mogu biti u obliku:

- η faze odnosno eta karbidi i
- nevezani odnosno slobodni ugljik ili grafit.

Općenito, mikrostrukturu tvrdog metala karakterizira: veličina zrna karbida, volumni udio i sastav matrice [8,10].

3.2.1. Nikal kao vezivo

Kobalt se zahvaljujući svojstvima, kao što su: dobra sposobnost vlaženja i topljivost WC što rezultira dobrim mehaničkim svojstvima, najviše koristi kao vezivo u tvrdim metalima. Međutim, postoji određena zabrinutost vezana za njegovu toksičnost. Pored toga, u zadnje se vrijeme vrlo teško nabavlja što je rezultiralo nestabilnom, ali i znatno povećanom njegovom cijenom.

Iako se kobalt još uvijek najviše koristi kao vezivo u tvrdim metalima, danas se sve više istražuju alternativna veziva. Naime, kobalt se nastoji zamijeniti niklom, željezom, Fe-Ni, Fe-Mn i drugim legurama što dovodi do nastanka kompozita visoke duktilnosti, ali značajno smanjene tvrdoće.

Nikal privlači sve više pažnje kao alternativno vezivo kobaltu, jer osim što je jeftiniji, ima sličnu kristalnu strukturu, slična mehanička i fizikalna svojstva, sličan afinitet prema ugljiku, ali i nižu temperaturu taljenja. Nikal je i feromagnetičan metal s Curievom temperaturom od 355 °C.

Za izbor veziva najvažnija je topljivost. Naime, topljivost volframovog karbida u niklu i kobaltu se razlikuje. Na visokim temperaturama više volframovog karbida otapa kobalt nego nikal, dok je na nižim temperaturama situacija suprotna. Međutim, neki istraživači navode da je topljivost WC na visokim temperaturama jednaka u kobaltu kao i u niklu. Ipak, vrlo visoka topljivost između mekog veziva i tvrde karbidne faze može rezultirati lošijim mehaničkim svojstvima, prvenstveno manjom tvrdoćom.

Drugi važan čimbenik za izbor veziva je njegovo temperaturno područje taljenja, koje treba biti blisko onomu za kobalt. Nadalje, vezivna faza mora biti dovoljno duktilna te je poželjno da ne stvara eutektik, jer on može negativno utjecati na duktilnost s obzirom na to da se eutektik ponaša kao kompozit.

Iako se već dugo vremena provode istraživanja o utjecaju veziva na konačna mehanička svojstva tvrdog metala, još uvijek nedostaje znanja o učinku sastava veziva na sinteriranje i rast zrna cementiranih karbida [8, 10-14].

3.3. Svojstva tvrdih metala

Tvrđi metali su važni predstavnici materijala, koji se dobivaju primjenom metalurgije praha. Tvrde metale često smatraju da su to metalni kompoziti, koji se sastoje od povišenoga udjela karbida volframa (WC) te u nešto manjim udjelima od titana (TiC) i tantala (TaC) te se najčešće mogu povezati primjenom kobalta kao veziva. Karbidi se smatraju glavnim nositeljima tvrdoće i otpornosti na trošenje, dok vezivni materijali osiguravaju žilavost [15].

Dobra svojstva tvrdih metala su [15]:

- izražena otpornost na trošenje,
- visoka tlačna čvrstoća i tvrdoća,
- visoka temperatura taljenja,
- visoka čvrstoća pri povišenim temperaturama,
- visok modul elastičnosti,
- izražena otpornost na toplinski šok,
- visoka toplinska vodljivost i električna vodljivost i
- izražena otpornost na djelovanje korozije.

Prema normi ISO 513 tvrdi metali su podijeljeni u 6 skupina s obzirom na obrađivani materijal, što je prikazano u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Podjela tvrdih metala prema normi ISO 513 [15]

tvrdi metali skupine P	prikladni za obradu materijala s dugom strugotinom
tvrdi metali skupine M	prikladni za obradu korozijski postojanih čelika
tvrdi metali skupine K	prikladni za obradu materijala s kratkom strugotinom poput ljevova na bazi željeza, porculana, kamena, drva i polimernih materijala
tvrdi metali skupine N	prikladni za obradu Al i Mg legura, keramike
tvrdi metali skupine S	prikladni za obradu superlegura, titana i njegovih legura
tvrdi metali skupine H	prikladni za obradu tvrdih materijala

Kemijski sastav za gore spomenute i objašnjene skupine, uključuje i inhibitore rasta zrna, poput vanadijevog karbida (VC), što je prikazano u tablici 3.3.

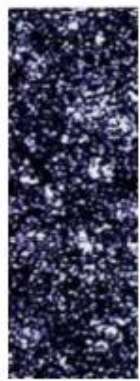


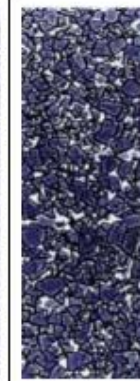



Tablica 3.3. Prikaz kemijskog sastava tvrdog metala (TM) [15]

Br	Vrsta TM	WC %	Co %	TiC %	TaC %	NbC %	VC %
1	SV 01	68,0	6,0	20,0	5,760	0,240	-
2	SV 05	71,80	8,80	17,50	1,824	0,076	-
3	SV 08	16,95	9,36	73,69			-
4	SV 10	74,30	8,80	15,00	1,824	0,076	-
5	SV 18	75,00	9,50	8,10	7,40		-
6	SV 20	79,70	9,50	8,75	1,920	0,080	-
7	SV 28	79,5	8,50	5,00	7,00		-
8	SV 25	79,50	8,50	5,00	6,720	0,280	-
9	SV 30	84,70	8,50	5,00	1,728	0,072	-
10	SV 40	79,00	13,20	5,00	2,688	0,112	-
11	SV 50	76,50	11,50	3,80	7,462	0,738	-
12	UV 10	86,50	8,00	2,750	2,640	0,110	-
13	UV 20	86,50	8,00	2,750	2,640	0,110	-
14	HV 01	-	-	-	-	-	-
15	HV 03	91,68	6,84	-	0,980	0,00	0,5
16	HV 05	93,90	6,00	-	-	-	0,1
17	HV 08	85,80	5,70	7,50	1,00	-	-
18	HV 10	93,98	6,02	-	-	-	-
19	HV 20	93,98	6,02	-	-	-	-
20	HV 30	90,99	9,01	-	-	-	-
21	HV 40	89,05	10,95	-	-	-	-
22	GV 05	-	-	-	-	-	-
23	GV 10	93,98	6,02	-	-	-	-
24	GV 12	94,00	6,00	-	-	-	-
25	GV 15	90,99	9,01	-	-	-	-
26	GV 18	88,00	11,00	-	1,00	-	-
27	GV 20	89,05	10,95	-	-	-	-
28	GV 28	84,00	15,00	-	1,00	-	-
29	GV 30	85,47	14,53	-	-	-	-
30	GV 38	79,00	20,00	-	1,00	-	-
31	GV 40	80,00	20,00	-	-	-	-
32	GV 48	74,00	25,00	-	1,00	-	-
33	GV 50	75,03	24,97	-	-	-	-
34	GV 58	69,00	30,00	-	1,00	-	-
35	GV 60	69,94	30,06	-	-	-	-
36	BV 06	93,98	6,02	-	-	-	-
37	BV 09	90,99	9,01	-	-	-	-
38	BV 12	91,50	8,50	-	-	-	-
39	BV 15	90,00	10,00	-	-	-	-
40	BV 20	89,05	10,95	-	-	-	-

Mehanička svojstva tvrdih metala ovise ponajviše o vrsti i udjelu različitih karbida te o sadržaju kobalta, odnosno veziva. Povećanjem udjela veziva, žilavije i mekanije faze, opadaju gustoća, modul elastičnosti, tvrdoća i tlačna čvrstoća.

Treba još spomenuti da veliki utjecaj na svojstva tvrdih metala ima i veličina zrna karbidne faze te se prema veličine zrna te faze, tvrdi metali mogu klasificirati kako je prikazano u tablici 3.4. [15].

Tablica 3.4. Prikaz klasifikacije tvrdog metala prema veličini zrna karbidne faze [15]

Vrsta i veličina zrna karbidne faze, μm						
Nano < 0,2	Ultra fina 0,2 - 0,5	Submikron 0,5 - 0,8	Fina 0,8 - 1,3	Srednja 1,3 - 2,5	Gruba 2,5 - 6,0	Ekstra gruba > 6
						

Primjeri najčešćih tvrdih metala sa najvažnijim svojstvima navedeni su u tablici 3.5.

Tablica 3.5. Primjeri najčešćih tvrdih metala sa najvažnijim svojstvima [16]

Srednji sastav, %				Gustoća, kg/m^3	Tvrdoća HV	Savojna čvrstoća MPa	Tlačna čvrstoća MPa
WC	TiC	TaC	Co				
94	-	-	6	14900	1600	2000	5500
85	-	-	15	14000	1200	2400	4100
92	-	2	6	14800	1650	1900	5700
70	12	8	10	12400	1430	1750	5000
75	4	8	13	12700	1350	1900	4700

3.4. Primjena tvrdih metala

Za tvrde se metale može reći da imaju široko područje primjene, ponajviše zbog svojih dobrih svojstava koja pored visoke tvrdoće uključuju i otpornost na abraziju i koroziju, vlačnu i tlačnu čvrstoću, visoki modul elastičnosti. K tome, područja primjene se šire zbog razvoja i primjene prahova manje veličine zrna (nano-prahovi), napretka tehnologije te postupaka konsolidacije.

Tvrđi metali se mogu koristiti pri različitim postupcima obrade kamena, plastike, metala i drveta. Pločice od tvrdog metala za rezanje mogu biti različitog oblika, a najčešće su trokutaste i okrugle. Kada se istroše, postanu izrazito važne sekundarne sirovine za izdvajanje kobalta i volframa koji se ponovo vraćaju u proces proizvodnje tvrdog metala.

Tvrđi metali koji su na osnovi čistog volframovog karbida s kobaltom (WC-Co), masenog udjela Co od 3 do 11 % i zrna veličine volframovog karbida od 0,5 do 5 μm koriste se za obradu odvajanjem čestica dijelova sa kratkom strugotinom (polimeri, sivi lijev). Također se primjenjuju za izradu kalupa za oblikovanje nemetala i metala, ali bez udarnog opterećenja. Ova vrsta materijala se većinom koristi za izradu matrica, valjaka te drugih važnih dijelova većih dimenzija [6,10,17].

Materijali s dugom strugotinom obrađuju se višekarbidnim tvrdim metalima, kao što je na primjer WC-TiC-Co te treba naglasiti da niobij, koji se često nalazi uz tantal, ne stvara probleme ukoliko je prisutan do određenog masenog udjela, a to je oko 30 % [17].

Na slici 3.4. se može vidjeti list kružne pile koji je načinjen iz tvrdog metala [17].



Slika 3.4. List kružne pile proizveden iz tvrdog metala [17]

Titanov karbid se teško disocira, pa zbog toga dolazi i do manjeg difundiranja u kobaltnu vezivnu masu. Ta se masa ipak mora legirati samo sa W i C, a TiC i WC zajedno tvore mješoviti karbid. Kada se smanji udio titanovog karbida nastanu tvrdi metali koji su najbolji za obradu materijala koji se inače teže obrađuju (neki obojeni metali i visokolegirani čelici). Ta se vrsta tvrdih metala u literaturi naziva kao tvrdi metali široke primjene. Oni su jako dobri za obradu metala sa kratkom i dugom strugotinom, ali im je smanjena trajnost. Na slici 3.5. dan je prikaz pile za dobivanje rupa proizvedene od tvrdog metala.



Slika 3.5. Pile za rupe načinjene od tvrdog metala [17]

Tvrđi metali imaju važnu primjenu u proizvodnji matrica za vučenje, kao na primjer za šipke, žice i profile. Kod proizvodnje vučenih proizvoda mora biti veća čvrstoća na tlak i trošenje, a površinska hrapavost treba biti što manja po mogućnosti u vučenoj šupljini. Zbog svega navedenog tu se može upotrijebiti tvrdi metal tipa WC-Co, koji ima manji maseni udio kobalta (oko 2,5 %) te sa vrlo malim karbidnim zrnom. Na slici 3.6. dan je prikaz tokarskog alata s okretnom pločicom, dobivenog iz tvrdog metala [17].



Slika 3.6. Prikaz tokarskog alata sa pločicom [17]

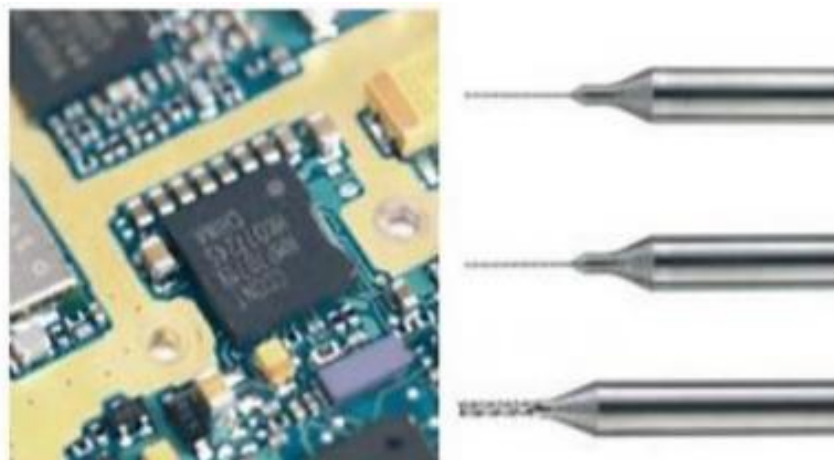
Matrice koje se primjenjuju za prešanje te koje imaju do 25 % kobalta, jako su opterećene na udarce, tlak i trošenje. Takva vrsta materijala je vrlo skupa te se koristi samo kada je moguće postići barem deset puta dulje vrijeme upotrebe od one kod alatnih čelika.

Tvrđi metali koji imaju visoku žilavost, koriste se za izradu matrice za hladno kovanje. Udio vezivnog materijala u njima je i do 30 %, a veličina karbidnog zrna obično se kreće oko 10 μm . Takve matrice za hladno kovanje mogu postići dvadeset do sto puta dulje vrijeme primjene. Svi opterećeni alati napravljeni od tvrdog metala (vučne matrice), moraju se postaviti u čelična kućišta. To se mora provesti, jer ako se prekorači dopušteno naprezanje, može doći do pucanja, posebice na mjestima slučajnih defekata. To se odnosi posebno na visokotlačne alate, gdje najčešće može doći do pojave radnog tlaka od 5 GPa [17].

Tvrđi metali koriste se za izradu alata za jako duboka bušenja Zemljine kore. Također treba naglasiti da imaju široku primjenu u rudnicima, pri obradi kamena, iskopavanju ruda i kopanju ugljena. Za to područje se mogu primjenjivati različite vrste tvrdog metala, a najčešći tip je WC-Co, pri čemu se maseni udio karbida obično kreće između 6 do 17 %, a veličina karbidnog zrna je do 10 μm .

Gotovo oko 67 % svjetske proizvodnje tvrdih metala spada u proizvodnju alata za obradu, oko 13 % su alati za rudarstvo, gradnju tunela te bušenje nafte, 11 % za alate koji su namijenjeni obradi drva te 9 % za građevinarstvo.

Na slici 3.7. može se vidjeti primjena tvrdog metala u proizvodnji mikro svrdala, koji se koriste kod obrade matičnih ploča računala [18].

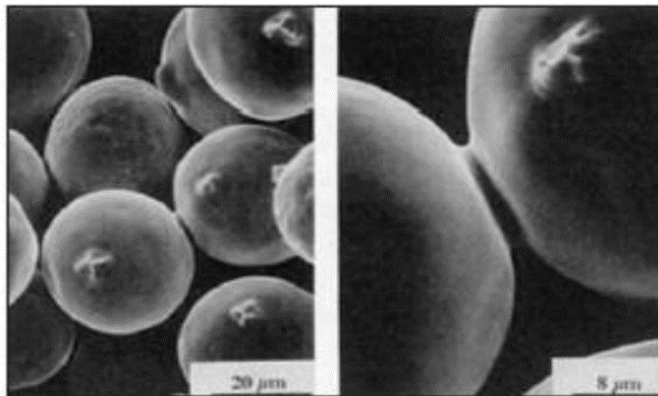


Slika 3.7. Prikaz mikrosvrđala koja se koriste tijekom obrade matične ploče [18]

4. SINTERIRANJE

Sinteriranje je vrlo važna tehnološka operacija postupka metalurgije praha te se ona provodi kako bi se postigla povećana čvrstoća i tvrdoća kompaktnog komada kroz konsolidaciju ili povezivanje, odnosno spajanje čestica praha kod povišenih temperatura. Tijekom odvijanja ovog postupka dolazi do značajnih transformacija mehaničkih veza, koje su dobivene kompaktiranjem u značajnije čvršće veze.

Sinteriranje se provodi na način da se zagrijava kompaktirani materijal na temperaturi nižoj od temperature taljenja glavnog konstituenta, sa svrhom da dođe do povećanja kontakta između čestica praha. Na mjestu kontakta dolazi do formiranja „vrata“ (eng. neck), odnosno dolazi do povezivanja čestica te nastanka veze između čestica, što je prikazano na primjeru sinteriranja čestica nikla promjera 22 μm pri temperaturi 1030 $^{\circ}\text{C}$, na slika 4.1. [15].



Slika 4.1. Nastajanje „vrata“ kod procesa sinteriranja Ni-čestica [15]

Sinteriranje se može ostvariti kroz razne mehanizme, a to su:

- zgušnjavanje, kojim se povećava kontaktna površina među česticama te dolazi do smanjenja poroznosti,
- difuzija, do koje dolazi na kontaktnoj površini između čestica kada atomi iz jedne čestice interkristalno ili transkristalno difundiraju u drugu česticu i
- rekristalizacija i porast zrna.

Najvažniji parametri u procesu sinteriranja su sljedeći:

- vrijeme sinteriranja,
- atmosfera u peći (vakuumsko sinteriranje, sinteriranje u atmosferi zaštitnog odnosno inertnog ili reducirajućeg plina, zraku) te
- temperatura na kojoj se provodi sinteriranje.

Čimbenici koji su dodatno važni za proces sinteriranja su:

- brzine kojima se odvijaju zagrijavanje i hlađenje kompaktiranih dijelova te
- nečistoće koje mogu biti prisutne u komadu koji se sinterira.

Sinteriranje se provodi pri temperaturama koje su obično između 70 i 90 % temperature taljenja glavnog konstituenta, a vrijeme tijekom kojeg se provodi proces/faza sinteriranja obično se kreće od 10 minuta do 8 sati. Vrijeme sinteriranja ovisi o vrsti metalnog praha koji se sinterira, a ta ovisnost je prikazana u tablici 4.1. [15].

Tablica 4.1. Temperatura i vrijeme sinteriranja za prahove nekih metala [15]

Vrsta praha	Temperatura sinteriranja, °C	Vrijeme sinteriranja, min
Bakar, mjed, bronca	760-900	10-45
Željezo	1000-1150	8-45
Nikal	1000-1150	30-45
Nehrđajući čelik	1100-1290	30-60
Volfram karbid	1430-1500	20-30
Molibden	2050	120
Volfram	2350	480
Tantal	2400	480

Tijekom sinteriranja može doći do okrupnjavanja odnosno aglomeracije zrna, što nije poželjno posebice kod ultra finih prahova. Zrna najviše okrupnjavaju tijekom prvih par minuta, pa je stoga potrebno proces sinteriranja provesti u što kraćem vremenu, koliko je moguće.

Za proces sinteriranja su dakle bitni vrijeme i temperatura, ali treba naglasiti i da je vrlo važna i atmosfera u peći. S obzirom na atmosferu koja prevladava u peći za sinteriranje, proces sinteriranja se može klasificirati kao: vakuumsko sinteriranje, atmosfersko u zraku ili sinteriranje u atmosferi različitih plinova kao što su argon ili vodik [15].

Glavne prednosti vakuumnog sinteriranja su sljedeće:

- ne dolazi do oksidacije,
- troškovi održavanja su dosta niži,
- može se dobiti kvalitetniji sinterirani materijal te
- lakše i bolje kontroliranje temperaturnih ciklusa.

U proizvodnji reznih alata koristi se proces vakuumnog sinteriranja, jer takav alat mora imati vrlo visoku kvalitetu površine i reznih rubova. Pored toga mora imati i povišenu tvrdoću i čvrstoću, a što je rezultat niske poroznosti.

Kod procesa sinteriranja se mogu primijeniti dva vrlo različita mehanizma:

- sinteriranje u čvrstom stanju (eng. solid state sintering) i
- sinteriranje u tekućoj fazi (eng. liquid phase sintering).

Odabirom između ova dva postupka sinteriranja bitno se utječe na postizanje svojstava gotovih proizvoda iz praškastih sirovina. Postoje procjene da je danas više od 70 % dobivenih proizvoda proizvedeno procesom sinteriranja u tekućoj fazi. Razlog tome su vrlo niski troškovi rada i veća produktivnost tog postupka. Doprinos sinteriranja u čvrstom stanju se povećava kako se smanjuje veličina čestica volframovog karbida [13,15].

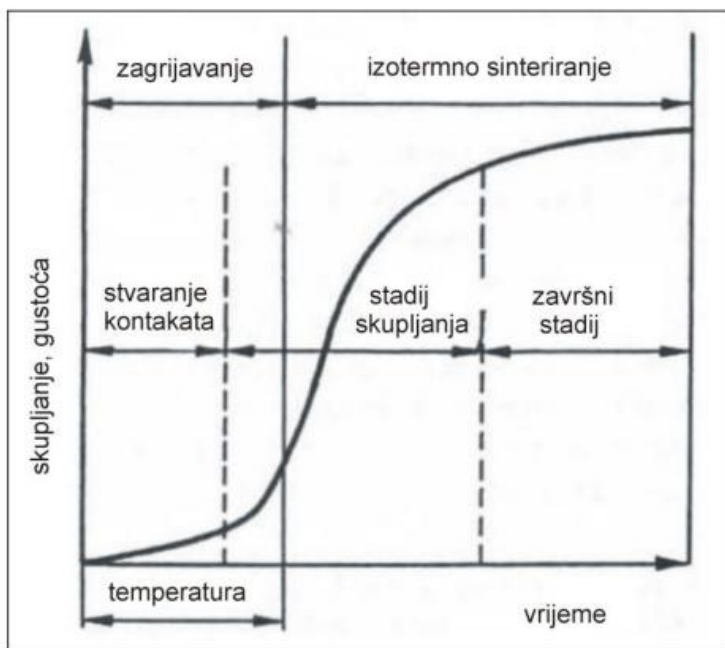
4.1. Sinteriranje u čvrstom stanju

U mnogim dvokomponentnim sustavima koji su pripremljeni za postupak sinteriranja u tekućoj fazi javlja se sinteriranje u čvrstom stanju i to neposredno prije nego što nastane tekuća faza. Pokretačka sila procesa sinteriranja u čvrstom stanju je višak slobodne površine energije.

Tijekom sinteriranja u čvrstom stanju dolazi do jake difuzije koja doprinosi ukupnom zgušnjavanju. Općenito, zgušnjavanje u čvrstoj fazi doprinosi ukupnom zgušnjavanju kako se povećava topljivost osnovice u aditivima i homogenost aditiva te smanjuju brzina zagrijavanja i veličina čestice praha.

Sinteriranje disperznih prahova u realnim uvjetima se provodi u sustavu čestica koje imaju različite energetske i geometrijske karakteristike. Općenito se može reći da je sinteriranje u čvrstoj fazi složen proces u kojem se istovremeno može odvijati više mehanizama transporta materijala te dolazi i do promjene oblika čestica.

Sinteriranje u čvrstom stanju se odvija kroz tri stadija, koja su shematski prikazana na slici 4.2.



Slika 4.2. Shematski prikaz stadija sinteriranja u čvrstom stanju za slobodno nasipani prah [6]

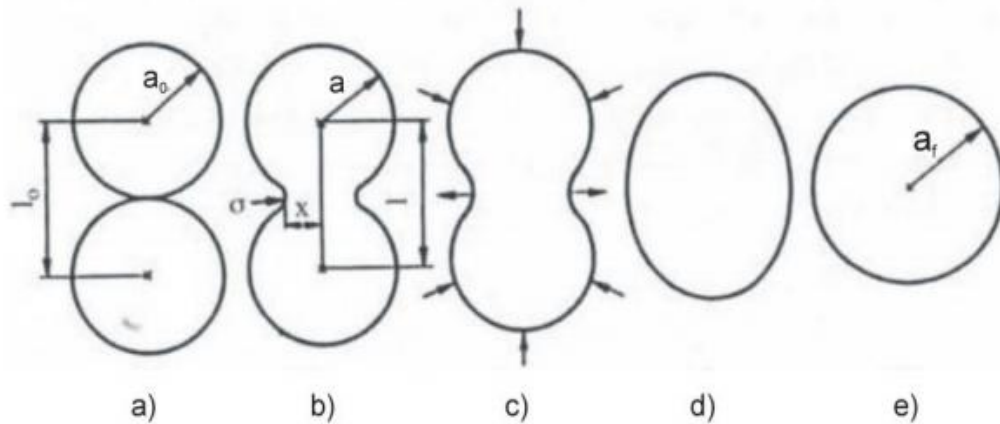
U početnom stadiju dolazi do nastajanja i rasta kontakata. U srednjem stadiju dolazi do brzog skupljanja odnosno zgušnjavanja. U završnom stadiju postiže se skoro konačna gustoća, koja u brojnim slučajevima ne dostigne vrijednost teorijske gustoće čak i nakon dugih vremena sinteriranja [6].

Treba naglasiti da se u realnim uvjetima ne može jasno razdvojiti granica između odgovarajućih stadija, nego najčešće dolazi do njihovog preklapanja.

Povećanje površine međučestičnih kontakata karakteristično je za početak odvijanja procesa sinteriranja. Sustav teži smanjenju ukupne površine i pritom uvjetuje da dvije kuglice radijusa α_0 , koje su u dodiru, prolaze kroz razna međustanja, te formiraju kuglicu radijusa α_f , što se može prikazati odnosom:

$$\alpha_f = \alpha_0 \cdot \sqrt[3]{2} \quad (1)$$

te je grafički prikazano na slici 4.3. [6].



Slika 4.3. Prikaz različitih stadija tijekom sinteriranja dviju čestica [6]

Dakle, formira se čvrsti kontakt i postepeno dolazi do nastanka „vrata“ između čestica, što je rezultat utjecaja Laplaceovog tlaka, p . Za općeniti slučaj vrijedi matematički izraz:

$$p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} \right) \quad (2)$$

gdje:

- γ označava površinsko naprezanje ili specifičnu slobodnu površinsku energiju, a
- α_1 i α_2 označavaju najveći i najmanji radijus zakrivljenja površine [6].

4.2. Sinteriranje u tekućoj fazi

Sinteriranje u tekućoj fazi se može definirati kao proces sinteriranja u kojem istodobno postoje i tekuća i čvrsta faza. Tekuća faza nastaje uslijed interakcije prahova koji posjeduju različita kemijska svojstva, a koji se nalaze u praškastoj smjesi.

Zbog osnovnih karakteristika, kao što su:

- velika brzina sinteriranja, koja je rezultat ubrzane difuzije atoma u prisustvu tekuće faze odgovorne za transport materijala i
- kompletno zgušnjavanje do kojeg dolazi bez primjene vanjskog tlaka, sinteriranje u čvrstoj fazi predstavlja najrašireniji postupak sinteriranja.

Za ovaj proces sinteriranja je karakteristično dobivanje tekuće faze, jer ona osigurava veću brzinu zgušnjavanja i omogućava niže temperature sinteriranja [6].

Kompatibilnost taline veziva s karbidom visokog tališta na temperaturi sinteriranja je bitan preduvjet za sinteriranje u tekućem stanju. Metalni karbid grupe VI (volframov karbid), ima izvanrednu sposobnost vlaženja s prijelaznim metalima skupine željeza, u usporedbi s karbidima prijelaznih metala IV ili V skupine. Izvanredna sposobnost vlaženja se objašnjava kemijskim vezivanjem što izravno utječe na topljivost karbidne faze u talini veziva.

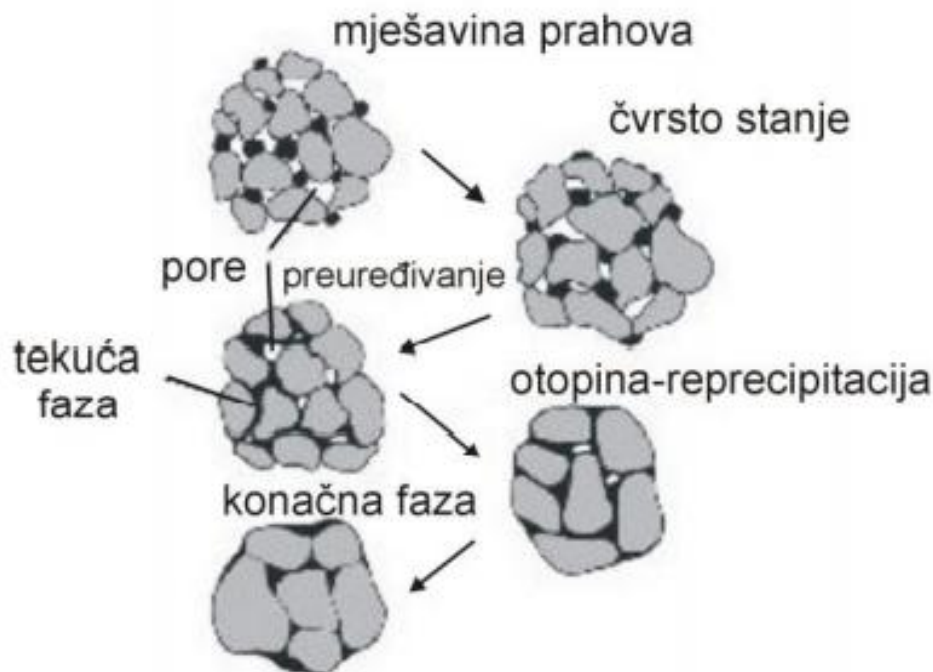
Sa stajališta fazne ravnoteže kriteriji za sinterabilnost tekuće faze nam mogu biti sljedeći:

- da aditiv bi trebao otapati osnovnu komponentu, a ne obrnuto,
- da temperaturna razlika između tališta osnovne komponente i eutektika treba biti što veća i
- da likvidus i solidus bi se trebali drastično smanjiti kako bi došlo do segregacije aditiva na međučestičnim površinama sa svrhom poboljšanja sinteriranja [12].

Sinteriranje u tekućoj fazi može egzistirati u dva oblika, a to su:

- nastanak tekuće faze se javlja kada se zagrijavaju smjese prahova te je ta tekuća faza prisutna tijekom cijelog dijela procesa sinteriranja koji se odvija na visokim temperaturama; ovaj način sinteriranja ima primjenu pri sinteriranju WC-Co i W-Ni-Fe sustava i
- do nastanka tekuće faze može također doći djelomičnim taljenjem prahova koji su predlegirani, a koji se zagrijavaju iznad temperature solidusa, ovaj način sinteriranja ima najčešću primjenu kada se sinteriraju alatni i nehrđajući čelici te superlegure.

Tijekom sinteriranja u prisutnosti tekuće faze zgušnjavanje se odvija u tri faze, koje su slikovito prikazane na slici 4.4.



Slika 4.4. Prikaz faza zgušnjavanja pri sinteriranju u tekućoj fazi [6]

Prva faza podrazumijeva preuređivanje, tijekom kojeg se postižu visoke vrijednosti gustoće. Dvije su vrste preuređivanja: primarno, koje se javlja kao rezultat djelovanja kapilarnih sila i sekundarno, koje je rezultat djelovanja tekuće faze.

Na čestice također mogu djelovati kapilarne sile, koje odvlačenjem tekuće faze u pore i formirani vrat između čestica praha, uzrokuju brže skupljanje, odnosno dolazi do stezanja.

Djelovanjem tekuće faze može se prouzročiti sekundarno preuređivanje. Daljnje zgušnjavanje nastaje kao rezultat preraspodjele malih čestica između velikih čestica. Veliki utjecaj na uklanjanje pora ima viskozno strujanje tijekom odvijanja ove faze.

Kao posljedica preuređenja, brzina zgušnjavanja najviše ovisi o pokretljivosti čestica koje su čvrste te na nju imaju utjecaj mnogi važni čimbenici, poput:

- hrapavosti površine,
- raspodjele čestica praha te njihove veličine i oblika te
- čvrstih veza između čestica praha koje su nastale tijekom kompaktiranja.

Glavni faktori, o kojima ovisi stupanj zgušnjavanja su:

- količina taline,
- veličina čestica te
- topljivost krutine u talini [6].

Tijekom druge faze, otopina - reprecipitacija, dolazi do srašćivanja, koje postaje izraženo kako se smanjuje veličina čestica polaznog praha. Ova se faza odvija istovremeno s fazom preuređivanja, ali preuzima dominaciju tek u drugoj fazi sinteriranja. Kod većine sustava nema dovoljne količine tekuće faze, da bi se mogle popuniti sve pore u prvoj fazi, preuređivanja. Zahvaljujući transportu mase ili reprecipitaciji otopine ostvaruje se dodatno zgušnjavanje otopine te tijekom toga dolazi do značajnog mijenjanja oblika čestica praha, a mijenja se i raspodjela čestica praha. Posljedica svega navedenog je veća gustoća. Zbog promjene oblika zrna, njihovog boljeg slaganja tekuća faza može popuniti preostale pore. Dakle, zahvaljujući približavanju zrna dolazi do zgušnjavanja.

Zgušnjavanjem i eliminacijom pora smanjuje se energija koja dovodi do povećanja specifične površine između čvrste faze i taline. S obzirom na to da se u ovoj fazi otapaju manja zrna i reprecipitiraju u veća, dolazi do pojave rasta zrna, što je poznato kao Ostwaldov efekt [6].

Do završne, odnosno konačne faze, postiže se kompletno zgušnjavanje te proces sinteriranja treba završiti. U suprotnom, ako se materijal i dalje sinterira velika je vjerojatnost da će nastati mikrostrukturni defekti, kao što su: abnormalni rast zrna te raspodjela karbida i veziva, a koji značajno utječu na mehanička svojstva sinteriranog materijala [6,19].

Karakteristike ove konačne faze su sljedeće:

- da se zgušnjavanje vrlo sporo odvija, jer nastaje čvrsta struktura,
- daljnje preuređivanje se nastavlja tijekom ove faze,
- ako se u preostalim porama nalazi zaostali zrak, one se povećavaju, odnosno ako ne dođe do topljenja preostalog zraka u materijalu, onemogućava se daljnje zgušnjavanje, zbog izazvanog tlaka zraka unutar pora. Ako se ipak zrak u matrici može otopiti, dolazi do toga da velike pore rastu na račun malih pora mehanizmom srašćivanja,
- tijekom završne faze, pored promjena pora, dolazi i do sinteriranja u čvrstom stanju difuzijskim mehanizmom, kao rezultat kontakata između zrna.

Postupak sinteriranja u tekućoj fazi ima brojne prednosti, kao što su:

- bolje tečenje i slaganje čestica rezultat su prisustva tekuće faze,
- atomska difuzija je brža, ako se usporedi sa sinteriranjem u čvrstoj fazi,
- temperature tališta su niže od temperature osnovnog materijala i inhibitora porasta zrna,
- poboljšana kinetika zahvaljujući nastanku tekuće faze,
- dolazi do smanjenja trenja između čestica praha čime dolazi do brže reorganizacije čestica,
- da je zbog kapilarne privlačnosti zgušnjavanje brže,
- zbog aditiva moguće su niže temperature sinteriranja.

Ipak, treba spomenuti i neke nedostatke poput toga da:

- zbog prisutnosti tekuće faze na granicama zrna, sinteriranom materijalu snizuju se visokotemperaturna svojstva,
- moguće segregacije granica zrna mogu imati štetan utjecaj na svojstvo puzanja,
- stezanje je visoko, i ako ne mora biti prisutno u procesu sinteriranja,
- do porasta zrna može doći zbog porasta brzine gibanja,
- zahvaljujući rastu zrna mikrostruktura se može teže kontrolirati,
- postupak zahtijeva strogu kontrolu [6].

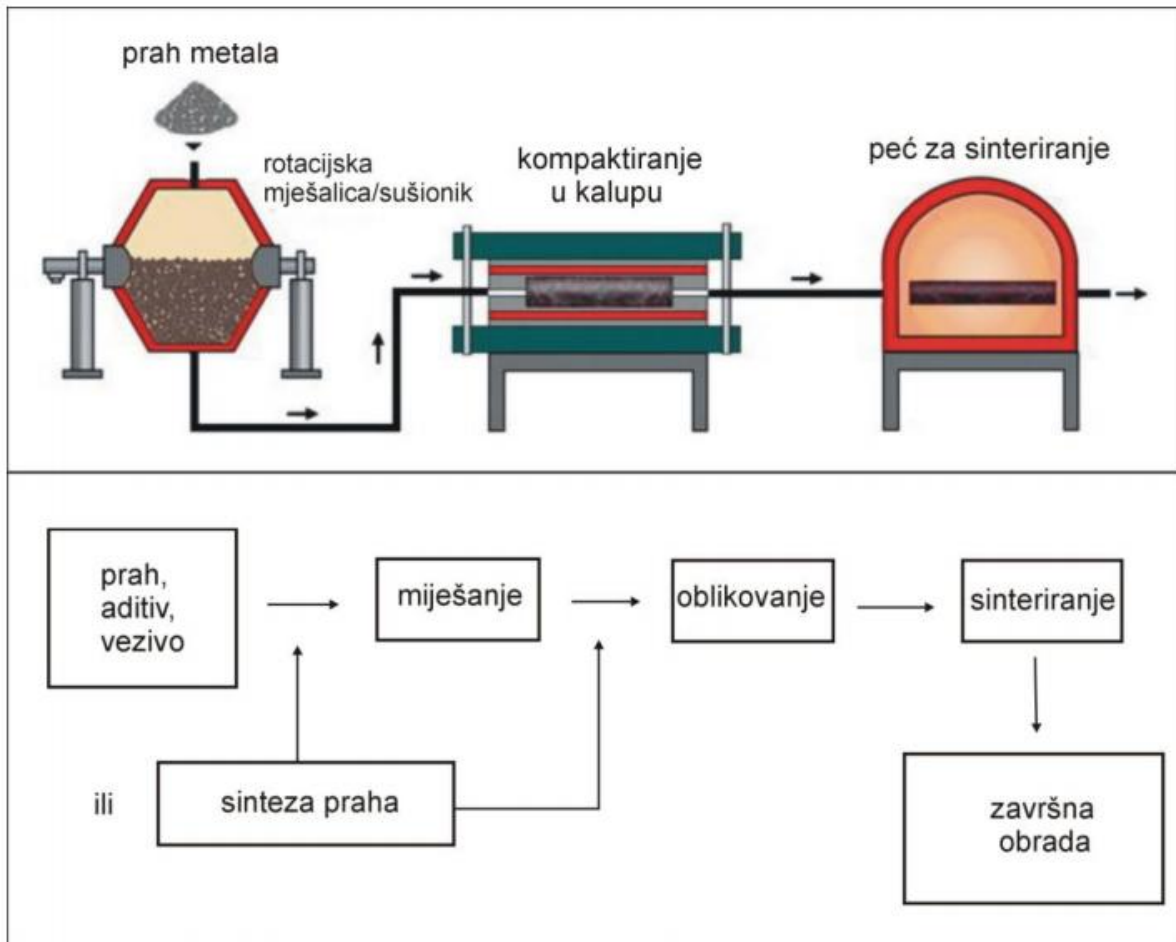
U procesu sinteriranja u čvrstoj fazi pri temperaturi sinteriranja pored čvrste faze je prisutna i tekuća. Zahvaljujući upravo tekućoj fazi dolazi do bržeg stvaranja kontakata među česticama praha. Pri tome se smanjuje ukupna površina te se povećava čvrstoća kompakta [6].

Slika 4.5. shematski prikazuje osnovnu podjelu u području sinteriranja kada se ne primjenjuje vanjski tlak. U ovoj podjeli je obuhvaćeno sinteriranje u čvrstoj i sinteriranje u tekućoj fazi.



Slika 4.5. Shematski prikaz podjele sinteriranja bez utjecaja vanjskog tlaka [6]

Sinteriranje ima jako važnu ulogu u modernoj eri za proizvodnju sinteriranih dijelova različitih vrsta. Na slici 4.6. se može vidjeti tijek izrade sinteriranih dijelova [6].



Slika 4.6. Shematski prikaz tijeka izrade sinteriranih dijelova [6]

Glavni čimbenici odnosno procesni parametri procesa sinteriranja su:

- vrijeme sinteriranja,
- atmosfera u peći za sinteriranje i
- temperatura na kojoj se provodi sinteriranje.

Ako se temperatura sinteriranja poveća, dolazi do porasta brzine sinteriranja te se ubrzavaju sve promjene koje se odvijaju pri sinteriranju. Stupanj sinteriranja raste s vremenom, ali ipak u odnosu na temperaturu sinteriranja, vrijeme ima manji utjecaj. S obzirom na to da s vremenom na bilo kojoj temperaturi dolazi do smanjenja pokretačke sile, porozitet se teško može u potpunosti eliminirati sinteriranjem. Iz tog razloga, da bi se postigla tražena svojstva sinteriranog komada, potrebno je naći te primijeniti optimalnu kombinaciju temperature i vremena sinteriranja. Ipak, treba uzeti u obzir da povišenje temperature dovodi do povećanja troškova održavanja i potrošnje energije [6].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Odabir polaznih prahova i plan eksperimenta

Tvrđi metali su kompozitni materijali koji se sastoje od volframovog karbida i veziva, odnosno metalne matrice koja aglomerira karbidne čestice i na taj način osigurava žilavost kompozita. Proizvode se tehnologijom praškaste metalurgije, odnosno mogu se proizvesti iz smjese prahova koji imaju više komponenata.

Tvrđi metal se sastoji od osnovne komponente, a to je volfram karbid (WC) i ta mu komponenta daje dobru tvrdoću. Vezivna komponenta koja se koristi u ovome eksperimentu je nikal (Ni). Tvrđom metalu nikal daje dobru žilavost, a postotak vezivnog metala je 10 %.

Za sintezu modificiranog tvrdog metala na bazi volframovog karbida s dodatkom nikla kao veziva za polazne prahovi odabrani su sljedeći prahovi:

1. prah volfram-karbida, WC, proizvođača Wolfram Bergbau und Hütten AG, Austrija
2. prah nikla, Ni, proizvođača Eurotungstene, Francuska.

Plan eksperimenta se sastoji u sljedećem. Prahove je potrebno izvagati na vagi u određenim omjerima kako bi se postigao zadani kemijski sastav, WC-10Ni. Nakon toga prahovi idu na mljevenje i miješanje (umiješavanje) koje se provodi u kugličnom mlinu. Zatim, dobivena smjesa prahova ide na kompaktiranje u kalup čime se dobiva kompakt (otpresak). Dobiveni kompakt ide na predsinteriranje te sinteriranje i hlađenje u peći. Time je proizvodnja tvrdog metala završena.

Nakon toga se sinterirani uzorak karakterizira odgovarajućim metodama. U tu svrhu se provodi metalografska priprema uzoraka (komada), da bi se mogla provesti analiza polirane površine i mikrostruktura te da bi se mogla izmjeriti tvrdoća. Koercitivna sila se mjerila nakon izlaska uzoraka iz peći, odnosno prije metalografske pripreme. Ovo sve navedeno je detaljno objašnjeno u nastavku eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

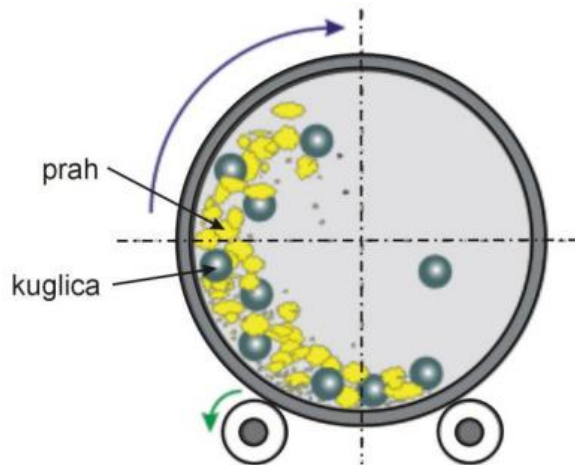
5.2. Izrada mješavine prahova

Za dobivanje homogene smjese prahova potrebno je provesti miješanje polaznih prahova u odgovarajućem mlinu, npr. mlinu s kuglicama. Ako se koristi kuglični mlin poželjno je da su kuglice i unutrašnjost mlina (bubanj) od istog materijala kako ne bi došlo do kontaminacije smjese prahova. Inače, kuglice koje se upotrebljavaju u postupku mljevenja mogu biti izrađene od različitog materijala. Najčešće se izrađuju iz tvrdog metala, keramike i nehrđajućeg čelika.

Glavni cilj primjene kugličnog mljevenja je proizvesti homogenu mješavinu čestica praha u čvrstom stanju.

Kuglični mlin je definiran kao komora cilindričnog oblika te se ona horizontalno rotira oko svoje osi, a pritom je njena unutrašnjost ispunjena kuglicama i prahom.

U procesu mljevenja, odnosno kada započne okretanje bubnja, kuglice počinju udarati u stijenke bubnja i penjati se prema gore, u smjeru u kojem se vrti bubanj, slika 5.1. To se odvija sve dok kut penjanja ne bude veći od kuta prirodnoga nagiba. Kada se to postigne kuglice padnu na dno te se proces ponavlja.



Slika 5.1. Prikaz postupka mljevenja u kugličnom mlinu [6]

Kod odabira kuglica za postupak mljevenja, potrebno je jako paziti na njihovu tvrdoću, gustoću i promjer. Ako se koriste kuglice većega promjera i gustoće, mogu se dobiti znatno bolje rezultati, zbog toga što se na čestice praha tada utječe većom udarnom silom. Ako se upotrebljavaju kuglice manjega promjera, onda je moguće da neće doći do usitnjenja prahova koji imaju veće čestice te se zbog toga kuglice manjega promjera najčešće koriste za mljevenje nano-prahova i ultrafinih prahova.

Postupak mljevenja može biti loš, ako se upotrijebi preveliki polumjer kuglica u odnosu na polazni materijal koji se melje. Treba isto spomenuti da može doći i do kontaminacije praha, a do toga najčešće dolazi zbog trošenja kuglica te je zbog toga poželjno koristiti kuglice istoga materijala, kao što je i sam prah koji se obrađuje. Bujanj se najčešće izrađuje iz tvrdog metala ili alatnih čelika.

Kada se bubanj okreće, dolazi do stalnog sudaranja kuglica i materijala, odnosno čestica praha koje se usitnjavaju. Za to je potrebna određena udarna sila, F , koja se može izračunati prema matematičkom izrazu:

$$F = \sqrt[2]{2 \cdot \frac{E \cdot r}{D}}, [\text{N}] \quad (3)$$

gdje su:

- F – udarna sila [N],
- D – promjer čestice [mm],
- E – modul elastičnosti [N/mm^2] i
- r – promjer vrha prskotine [mm].

Tijekom postupka mljevenja može se dogoditi da se čestice praha hladno zavaruju, a ponajviše zbog toga ako su duktilne. Hladno zavarivanje čestica praha može se smanjiti dodavanjem lubrikanata u mješavinu prahova, koji se apsorbiraju na površinu prahova i na taj način zaustavljaju aglomeraciju te sprječavaju između čestica praha hladno zavarivanje. Lubrikanti (tekuća sredstva) su najčešće organski spojevi koji se mogu sastojati od: metanola, stearinske kiseline, etanola i heksana te se najčešće dodajemo u omjeru 1 do 5 % mase [6].

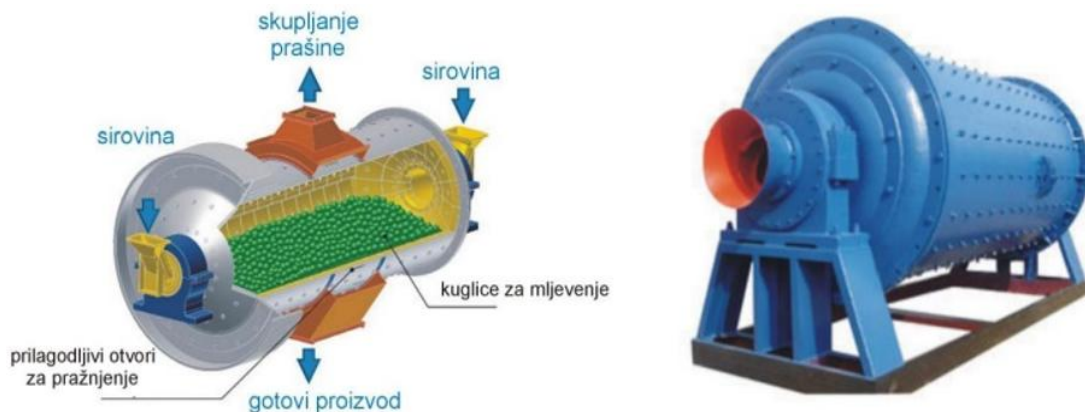
Postoji dosta čimbenika koji mogu utjecati na karakteristike mješavine prahova i na sam postupak miješanja prahova, a dijele se na nekoliko važnih skupina:

- atmosferu,
- tekuća sredstva (lubrikanti),
- omjeri mase praha i kuglica,
- karakteristike bubnja (vrsta materijala koja se koristi za izradu bubnja, volumen bubnja i hrapavost površine bubnja),
- brzina kojom se provodi postupak mljevenja i
- trajanje postupka mljevenja, odnosno vrijeme.

Duktilni materijali se ne lome lako, pa se oni najčešće ne melju. Da bi se ipak mogli duktilni materijal samljeti, oni bi se morali prvo hidrirati, da bi postali krhki materijali te se onda lako mogu samljeti. Materijal ponovno može postati duktilan, ako se provodi postupak dehidriranja, odnosno ako se vodik oslobađa iz čestica prahova.

Najpogodniji materijali koji se bez problema mogu mljeti u mlinovima s kuglicama, prikazanim na slici 5.2., su:

- lijevano Fe,
- karbidi,
- ugljični čelik,
- nitridi,
- boridi,
- fero-legure i drugi materijali [6].



Slika 5.2. Shematski prikaz mlina sa kuglicama [6]

Prahovi koji su proizvedeni u mlinovima s kuglicama imaju čestice nepravilnog oblika. Ovim postupkom mljevenja, prahovi koji su se dobili na ovakav način imaju dosta visoku nasipnu gustoću. Pored toga, provodi se stroga kontrola tijekom procesa mljevenja, da ne bi slučajno došlo do neželjene kontaminacije prahova.

Ako se provodi proces mljevenja na suho, bez upotrebe zaštitne atmosfere, dolazi do oksidacije metala, jer se on oksidira zbog reakcije s kisikom iz zraka te ako se provodi postupak mljevenja u vodi, najčešće dolazi do nastanka korozije tijekom elektrokemijskoga djelovanja.

Mljevenje se provodi u atmosferi inertnog plina kada se želi smanjiti sadržaj kisika u samljevenom prahu. Također se sadržaj kisika u prahu može smanjiti, ako su stijenke bubnja obložene materijalom analognim materijalu koji se melje [6].

U ovom eksperimentu mješavina prahova pripremljena je miješanjem i mljevenjem u horizontalnom kugličnom mlinu prikazanom na slici 5.3.



Slika 5.3. Horizontalni kuglični mlin

U postupku miješanja koristile su se kuglice od tvrdog metala, promjera 5 mm, kako bi se spriječila kontaminacija praha do koje bi moglo doći ukoliko bi se koristile kuglice od nekog drugog materijala.

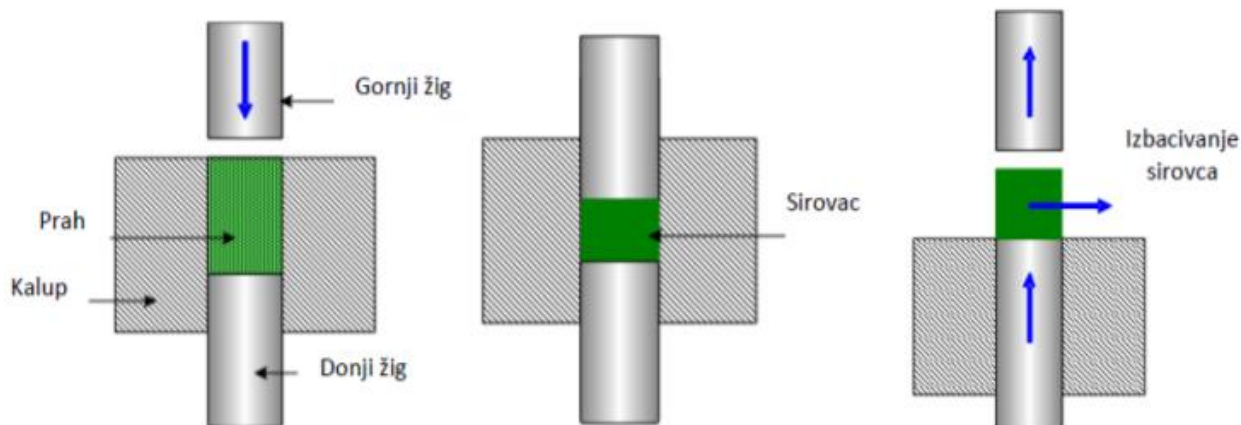
Da bi se spriječilo hladno zavarivanje čestica prahova do kojeg može doći tijekom miješanja, dodano je tekuće sredstvo koje se apsorbira na površinu praha i tako sprječava aglomeraciju, a to je bio heptan.

Vrijeme miješanja smjese prahova i tekućeg sredstva u kugličnom mlinu bilo je 4 sata.

S obzirom na to da je uslijed dodatka heptana mješavina prahova bila mokra, bilo je potrebno mješavinu osušiti. Stoga je primijenjen postupak destilacije u vakuumu.

5.3. Kompaktiranje u kalupu

Postupak kompaktiranja u kalupu spada u postupke koji se najčešće koriste za konsolidaciju praha. On se ukratko sastoji od nasipavanja čestica praha u kalup te se nakon toga primjenjuje pritisak. Taj se pritisak postiže pomoću klipa, što je prikazano na slici 5.4. Nakon toga dalje se provodi rasterećenje, tako da se povlači klip te na kraju dolazi do izbacivanja zelenoga komada (kompakta) [20].



Slika 5.4. Shematski prikaz jednoosnog kompaktiranja u kalupu [20]

Kod ovoga postupka pritisak se prenosi na čestice praha preko klipa, te se klip kreće samo po jednoj osi, što ograničava proizvodnju samo određenih dijelova. Ako se koristi samo jedan klip za kompaktiranje, onda može doći do drugačijih vrijednosti zelene gustoće kod dijelova nejednake debljine i to možemo izbjeći, odnosno smanjiti, ako koristimo dvostruke klipove.

Kompaktiranje u kalupu može se podijeliti na:

- hladno kompaktiranje i
- toplo kompaktiranje.

Kod hladnoga kompaktiranja je moguće provoditi kontrole dimenzija, a to ponajviše omogućava dobro definiran kalup te upotreba prešanja odnosno kompaktiranja visokim tlakom [20].

Smjesa prahova za tvrde metale ne posjeduje nikakva plastična svojstva, pa se zbog toga iz takve smjese prahova ne mogu izraditi otpresci. Iz tog razloga mora se obavezno dodati u smjesu prahova za tvrde metale 1 do 2 % plastifikatora. On se može staviti u smjesu prahova prije postupka granuliranja ili u tijeku postupka granuliranja. U ovom eksperimentu je plastifikator dodan prije granuliranja, a kao plastifikator korišten je parafin.

Dobivena praškasta mješavina je zatim granulirana pomoću sita s veličinom otvora od 315 μm . Za dobivanje uzoraka u obliku kompakata iz dobivenog granulata otprešano je 6 uzoraka.

Kompaktiranje je provedeno na hidrauličkoj preši prikazanoj na slici 5.5. uz primjenu jednog, i to gornjeg žiga.



Slika 5.5. Hidraulička preša Eitel

Tlak kompaktiranja je bio 300 MPa, a radna temperatura je bila sobna (20 °C). Korišten je alat za dobivanje uzoraka cilindričnog oblika, približnih dimenzija 12 x 5 mm (visina x promjer).

5.4. Uklanjanje plastifikatora prije sinteriranja

Da bi se iz kompaktiranih uzoraka uklonio parafin koji je dodan u postupku granuliranja radi lakšeg kompaktiranja praškaste mješavine, treba se provesti deparafiniranje. To se provodi postupkom predsinteriranja. Najčešće se to provodi u pećima sa zaštitnom atmosferom ili u vakuumskim pećima. Vodik se često upotrebljava za osiguravanje zaštitne atmosfere, zbog redukcijskoga svojstva [17].

Postupak predsinteriranja se obično provodi na temperaturi od 600 do 1000 °C, te se na toj temperaturi postiže uklanjanje pomoćnog sredstva, koje je dodano pri provođenju postupka prešanja. Temperatura ovisi o tipu peći, odnosno koja se vrsta peći koristila i o njenoj konstrukciji.

U ovom eksperimentu predsinteriranje je provedeno u protočnoj peći, koja je prikazana na slici 5.6. u atmosferi vodika na temperaturi od 700 °C, a vrijeme predsinteriranja bilo je 60 minuta.



Slika 5.6. Protočna peć za sinteriranje

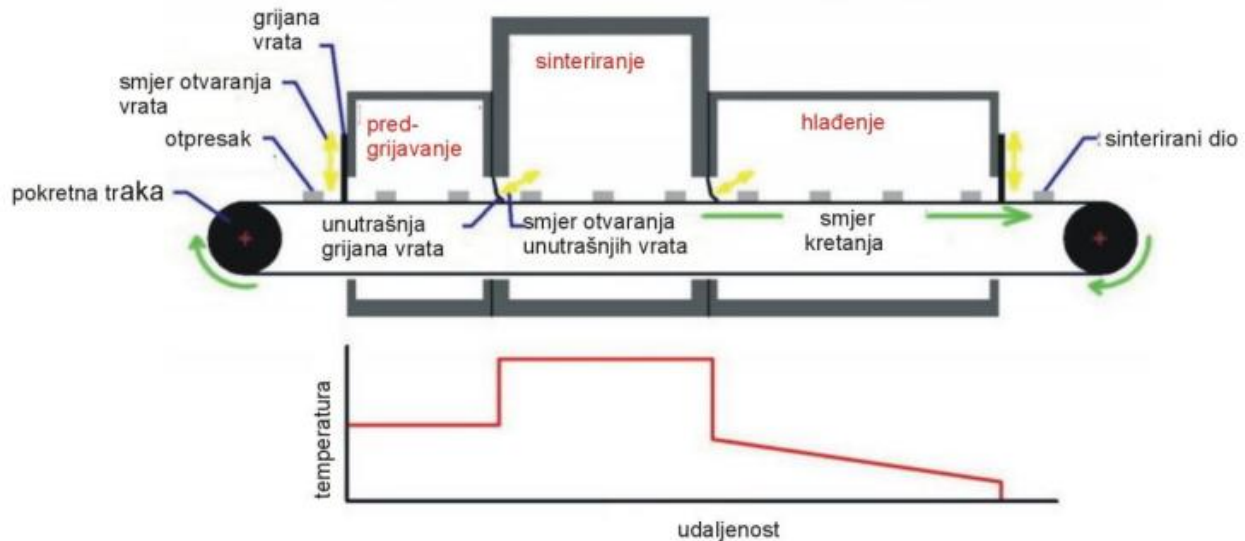
5.5. Sinteriranje u protočnoj peći

Nakon što su otpresci prošli proces predsinteriranja slijedi sinteriranje. Postupak sinteriranja otpresaka provodi se u pećima za sinteriranje u vakuumu ili u zaštiti reducirajućeg plina. Prvo se otpresci moraju složiti na grafitnu podlogu, te ako grafitne podloge nisu korištene dugo ili ako su nove, moraju se prvo odžariti na 1000 °C.

Grafitna podloga mora biti premazana sa suspenzijom benzena i cirkonijevog dioksida koji je u prahu ili etilnim alkoholom, da bi proveli zaštitu otpresaka od difundiranja ugljika iz grafitne podloge. Kada se ploče premažu, one se obavezno moraju sušiti oko 2 h do 3 h.

Vrijeme i temperatura sinteriranja najviše ovise o vrsti tvrdog metala, odnosno o udjelu vezivne komponente (Mo, Ni ili Co) [17].

Peći za sinteriranje mogu se klasificirati kao komorne peći ili protočne peći. Na slici 5.7. je prikazana protočna peć za sinteriranje.



Slika 5.7. Shematski prikaz protočne peći za sinteriranje [6]

Protočne peći se najčešće upotrebljavaju za postupak sinteriranja te u tom slučaju vrijedi da otpresci koju su lijepo posloženi u ladici, moraju se oprezno ulagati u peć sa jedne strane, nakon čega prolaze polagano kroz samu peć i izlaze s druge strane. Komora za hlađenje se nalazi na samome izlazu peći te se u njoj provodi hlađenje sinteriranih komada. Zaštitna atmosfera koja ima ulogu spriječiti ili zaustaviti samu oksidaciju je najčešće redukcijska ili se može provesti postupak sinteriranja u vakuumu.

U ovim protočnim pećima temperatura ne prelazi preko 1150 °C, a to omogućavaju ponajviše grijaći elementi, koji se sastoje od 80/20 Ni-Cr legure, a za više temperature, odnosno ako su više od 1350 °C, koriste se grijači od SiC. Ako je potrebna još viša temperatura koriste se volfram ili molibden. No ako se koriste ovi elemente (Mo i W) može doći do nastajanja molibdenovih oksida te se stoga u ovim pećima mora koristiti čisti vodik [6].

Na tri zone se dijele konvencionalne peći. To su: ulazna zona, zona visokotemperaturnog sinteriranja i zona hlađenja.

U prvoj, ulaznoj zoni, otpresak se polagano zagrijava na temperaturi od 450 °C, te je neophodna mala brzina zagrijavanja, jer na takav način izbjegavaju prekomjerni tlakovi unutar samoga komada, što može dovesti, ako se ne izbjegne, najčešće do eksplozije i loma. Glavni zadatak ove zone je isparavanje i uklanjanje lubrikanta te ova zona mora biti dosta duga, da bi se uspio potpuno ukloniti lubrikant, prije nego kompakt uđe u drugu zonu, odnosno visokotemperaturnu zonu.

U drugoj zoni se provodi sinteriranje kompakata te se ona mora zagrijevati dovoljno dugo, da bi se postigla odgovarajuća temperatura. U njoj se materijal koji se sinterira mora zadržati dovoljno dugo, dok se ne postignu tražena konačna svojstva sinteriranog komada.

Visokotemperaturna zona i ulazna zona su skoro jednako duge.

Tijekom postupka sinteriranja potrebna je reducirajuća atmosfera te se zbog toga koriste prigušnice za plin. Zagrijavanje kroz prigušnicu je međutim manje učinkovitije od zagrijavanja grijaćim elementima, koji su u komornoj peći izloženi atmosferi.

Treća zona, zona hlađenja je zona sastavljena od izoliranih kratkih dijelova i relativno dugih dijelova, koji su hlađeni vodom, da bi se na kraju izlaza dobio ohlađeni komad. Najprije se provodi sporo hlađenje s visoke temperature sinteriranja, kako bi izbjegli toplinski šok i oštećenje samog komada, odnosno njegove unutrašnjosti, a zatim se počinje hladiti na dovoljno nisku temperaturu koja je pogodna za rukovanje [6].

Sinteriranje uzoraka pripremljenih u obliku 6 otpresaka od tvrdog metala s niklom kao vezivom provedeno je u istoj peći kao i predsinteriranje (slika 5.6.). Razlika je bila u temperaturi na kojoj se proces provodio. Kako bi se postiglo zgušnjavanje praha koje rezultira gustom i finostrukturnom mikrostrukturom, proces sinteriranja se mora provesti na visokim temperaturama u prisustvu tekuće faze.

S ciljem utvrđivanja utjecaja temperature sinteriranja na svojstva proizvedenog tvrdog metala WC-10Ni odabrane su tri temperature sinteriranja i to iznad eutektične temperature koja iznosi 1310 °C. Sinteriranje uzoraka 1 i 2 provedeno je na temperaturi od 1340 °C. Uzorci 3 i 4 sinterirani su na 1390 °C, a uzorci 5 i 6 na 1450 °C. Dakle, na ovim temperaturama koje su iznad eutektične, osigurava se postojanje tekuće faze koja zahvaljujući površinskoj napetosti dovodi do sljepljivanja čestica te eliminira šupljine.

Vrijeme sinteriranja svih uzoraka iznosilo je 1 sat. Hlađenje uzoraka do sobne temperature provedeno je u peći, jer ako bi se vrući uzorci izvadili iz peći te ostavili na zraku došlo bi do njihove oksidacije.

5.6. Određivanje gustoće kompakta

Teorijska gustoća tvrdog metala proizvedenog u ovom eksperimentu, WC-10Ni, izračunata je prema matematičkom izrazu [10]:

$$\rho_t = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}}, [\text{g/cm}^3] \quad (4)$$

Za kompresibilnost prahova se može reći da je to u biti mjera zgušnjavanja prahova te se može relativno jednostavno provesti ispitivanje ovoga svojstva. Provodi se određivanjem gustoće kompakta, koji je isprešan pod određenim tlakom te se ova gustoća kompakta naziva „zelena gustoća“. Ona predstavlja osnovu kojom se može izraziti kompresibilnost nekoga praha [6].

U svrhu određivanja gustoće kompakta (optreska), ρ_{ot} , potrebno je svakom uzorku pomičnim mjerilom izmjeriti dimenzije, odnosno promjer (d) i visinu (h) na tri pozicije te izračunati srednje vrijednosti za d i h . Kompakti se zatim izvažuju, odnosno odredi im se masa, m , te se nakon toga može izračunati gustoća otpreska (ρ_{ot}) prema formuli [21]:

$$\rho_{ot} = \frac{m_{ot}}{V_{ot}} = \frac{m_{ot}}{\frac{d^2}{4} \cdot \pi \cdot h}, [\text{g/cm}^3] \quad (5)$$

Gustoća sinteriranih uzoraka, ρ_s , u ovom eksperimentu je određena Archimedovom metodom. U tu svrhu je mjerena masa svakog sinteriranog uzorka na zraku, m_z , te masa svakog uzorka uronjenog u destiliranu vodu, čija je gustoća 1 g/cm^3 . Prema matematičkom izrazu:

$$\rho_s = \frac{m_z \cdot \rho_t}{m_t}, \quad [\text{g/cm}^3] \quad (6)$$

Nakon toga je izračunata gustoća sinteriranih uzoraka, pri čemu je masa tekućine, m_t , koja je istisnuta uranjanjem uzorka, a dobije se tako da se od mase uzorka na zraku oduzme masa uzorka uronjenog u tekućinu (destiliranu vodu).

5.7. Određivanje koercitivne sile

Vezivna faza je važan dio tvrdih metala te je ona u tvrdim metalima sastavljena najčešće od metala kao što su Ni, Co i Fe, a to su feromagnetski materijali. Kada se neki uzorak materijala, odnosno feromagnetski materijal nalazi u vanjskome magnetnome polju (B_o), ukupno magnetsko polje (B) unutar uzorka, odnosno u nekoj točki materijala, ovisiti će o vanjskome magnetnom polju (H) i magnetizaciji (M), što je dano jednadžbom:

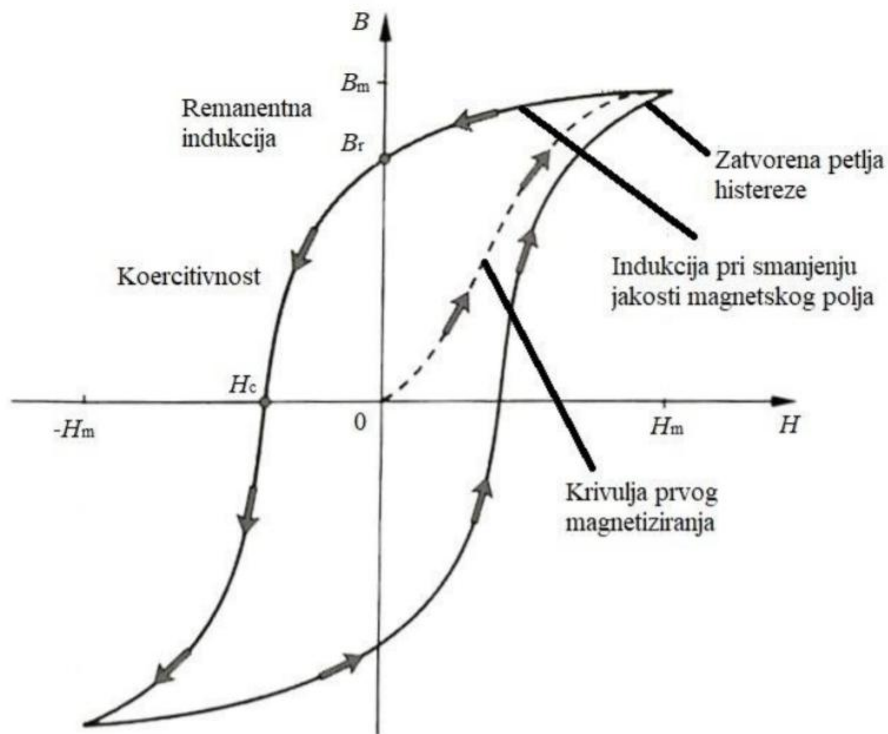
$$B = B_o + \mu_o \cdot M = \mu_o \cdot (H + M), \quad [\text{T}] \quad (7)$$

gdje su:

- B - ukupno magnetsko polje unutar uzorka, [T],
- M - magnetizacija uzorka materijala koji se nalazi unutar zavojnice, [A/m],
- μ_o - permeabilnost u vakuumu, [H/m],
- H - jakost vanjskoga magnetnoga polja, [A/m] [22, 23].

Koercitivnost H_C , predstavlja jakost magnetskog polja suprotnog smjera potrebna da se materijal magnetiziran do zasićenja, razmagnetizira na gustoću magnetskog toka od 0 T.

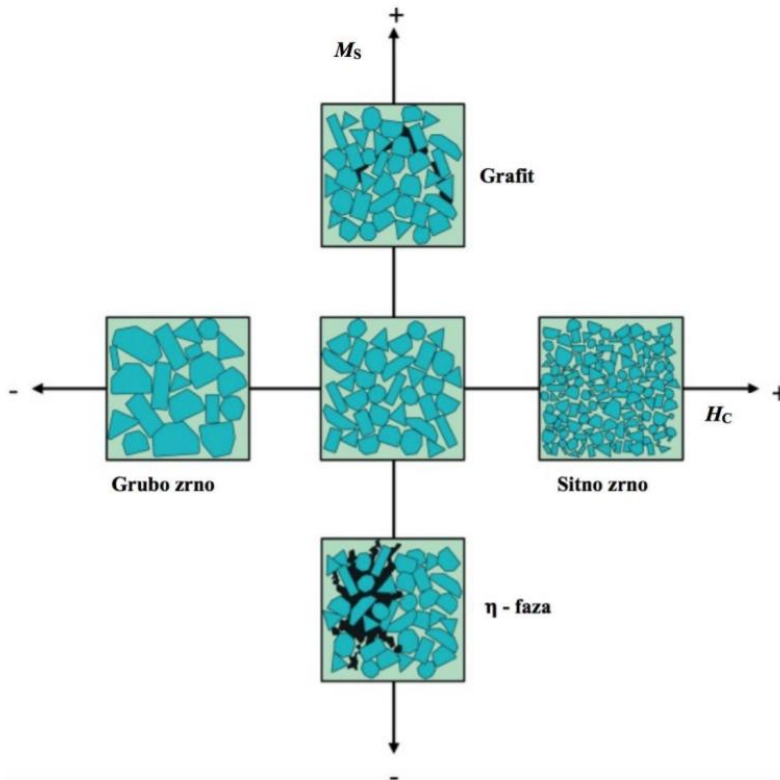
Na slici 5.8. je prikazana magnetska petlja histereze, koja daje opis ovisnosti magnetske indukcije (B) nekoga materijala, odnosno feromagnetskoga materijala o jačini magnetskoga polja (H) u prvome ciklusu, koji je na slici 5.8. prikazan punom crtom i sljedeće odnosno naredne cikluse magnetizacije (M), koji su na slici 5.8. prikazani isprekidanom crtom.



Slika 5.8. Prikaz magnetske petlje histereze [21]

Na vrijednost koercitivnosti (H_c) ima značajan utjecaj volumen koji zauzima feromagnetsko vezivo, pri čemu je vrijednost koercitivnosti (H_c) obrnuto proporcionalna volumenu veziva.

Veće magnetske domene u tvrdima metalima, koji su bogati sa kobaltom, a time je veći volumen, koji zauzme kobalt kao vezivo te će to dovesti do niskih vrijednosti H_c i stoga se može uzeti da je H_c mjera prosječne veličine zrna volframovog karbid (WC), što je prikazano na slici 5.9.



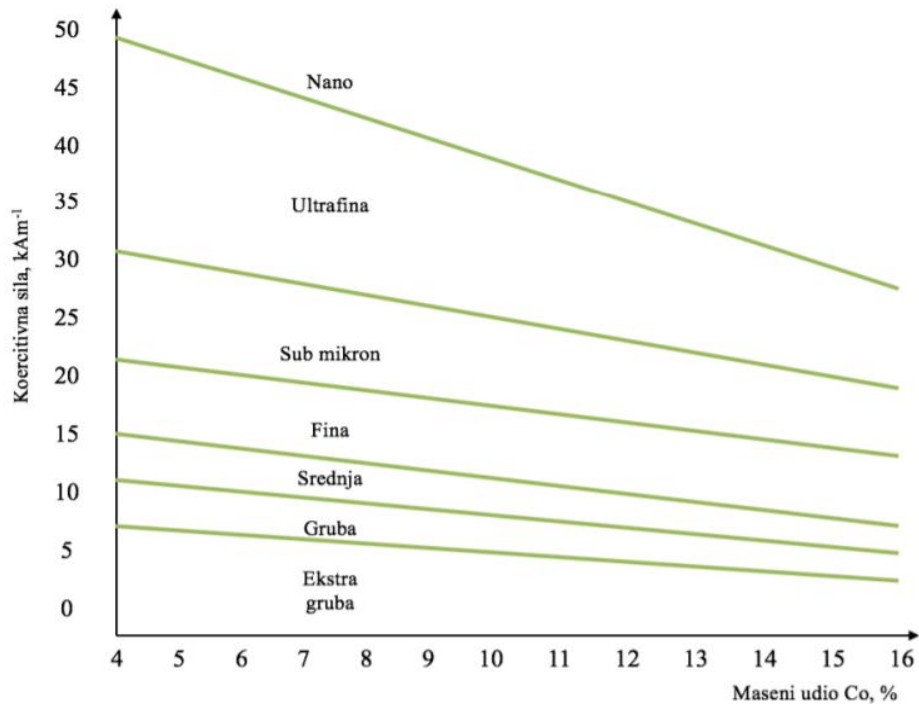
Slika 5.9. Prikaz odnosa između M_s , H_c i mikrostrukture tvrdih metala [10]

Sastav vezivne faze ima utjecaj na magnetsko zasićenje (M_s). Otpuštanjem volframa iz volframovoga karbida u kobalt matricu dolazi do smanjenja magnetske zasićenosti (M_s), a suprotno kada je prisutan visok sadržaj ugljika ili ako nastane grafit, onda vezivo ima nizak sadržaj volframa te se povisi vrijednost magnetske zasićenosti, što je prikazano na slici 5.9. [22].

U tvrdom metalu WC-10Ni jedino je nikal kao vezivna faza feromagnetičan tako da koercitivna sila ovisi o sadržaju nikla, a koji se može mijenjati brzinom hlađenja ili deformacijom [24].

H_c i M_s često se mogu koristiti u industriji za kontrolu kvalitete proizvoda, tj. tvrdometalnih proizvoda. H_c se koristi da se ocjeni veličina WC zrna nakon što se provede postupak sinteriranja, kako bi mogli odrediti je li došlo do neočekivanoga rasta zrna. M_s se koristi za procjenu sadržaja ugljika u vezivnoj fazi, tj. da bi ustanovili je li prisutna η -faza (ili grafit).

Na slici 5.10. je prikazana ovisnost H_c (koercitivne sile) o veličini zrna volframovog karbida i o udjelu kobalta.



Slika 5.10. Utjecaj sadržaja kobalta i veličine zrna na H_c [10]

S obzirom na to da je cilj ovog rada proizvesti tvrdi metal WC-10Ni koji će biti nemagnetičan da bi se takav mogao koristiti za izradu alata za prešanje prahova u procesu proizvodnje magneta, kao mjera magnetičnosti u ovom eksperimentu svim sinteriranim uzorcima izmjerena je koercitivna sila, H_c , odnosno koercitivnost. To je sposobnost feromagnetskog materijala da izdrži vanjsko magnetsko polje, a da se ne demagnetizira. Drugim riječima, ona predstavlja jakost magnetskog polja pri kojoj dolazi do poništenja magnetske indukcije [25].

Koercitivna sila je izmjerena na uređaju Koerzimat tvrtke Förster prikazanom na slici 5.11.



Slika 5.11. Uređaj za mjerenje koercitivne sile

Mjerenje koercitivne sile jednog uzorka je provedeno tako da je on na posebnom nosaču uložten u uređaj te je odabrano područje primijenjenog magnetskog polja, a rezultat je ispisan na ekranu uređaja. Postupak je ponovljen za preostale uzorke.

5.8. Metalografska priprema i analiza uzoraka

Da bi se uzorci mogli dalje analizirati pomoću svjetlosnog mikroskopa te da bi im se izmjerila tvrdoća, moraju se metalografski pripremiti. Zbog toga su svi sinterirani uzorci uloženi u polimernu masu. Prvo su stavljeni u plastični kalup, a nakon toga zaliveni dvokomponentnom polimernom masom.

Nakon ulaganja uzorka u polimernu masu, treba provesti sljedeće korake, a to su brušenje i poliranje, kako bi uzorci bili spremni za metalografsku analizu. Postupci brušenja i poliranja prikazani su na slici 5.12. Prvo se na uzorcima treba provesti brušenje. Uzorci se bruse brusnim papirom različite granulacije zrna, od najgrublje do najsitnije granulacije. Ovaj postupak je vrlo zahtjevan s obzirom na veliku tvrdoću uzoraka tvrdog metala. Poliranje uzoraka je provedeno na posebnoj tkanini uz dodatak vodene suspenzije Al_2O_3 .



Slika 5.12. Brušenje i poliranje uzoraka

Ispolirana površina je promatrana pod svjetlosnim mikroskopom Olympus GX 51, koji je prikazan na slici 5.13. pri povećanjima od 100 i 200 puta kako bi se analizirale pore.



Slika 5.13. Svjetlosni mikroskop Olympus GX 51

S obzirom na to da se polirana površina svih uzoraka pod svjetlosnim mikroskopom vidjela kao svijetla (bijela) slika bez defekata, snimke nisu snimljene, već su uzorci promatrani na scanning elektronskom mikroskopom, (SEM) prikazanom na slici 5.14. kod većeg povećanja.



Slika 5.14. Scanning elektronski mikroskop

Princip rada SEM-a temelji se na skeniranju površine ispitivanoga materijala, odnosno uzorka, precizno fokusiranim snopom elektrona. U komori mikroskopa u nosaču se nalazi uzorak, a za izvor elektrona se koristi katoda, koja je smještena u emisionoj komori.

Elektroni su ubrzani na putu između katode i anode (one su pod visokim naponom). Elektrone se dalje mora fokusirati i usmjeravati pomoću magnetskih leća na površini ispitivanoga materijala, odnosno uzorka. Komora i kolona elektronskoga mikroskopa tijekom svoga rada se nalaze pod visokim ili niskim vakuumom. Kada elektron udari o površinu ispitivanoga uzorka, događaju se različiti efekte koji se koriste za dobivanje slike i provođenje analize uzoraka.

Prednosti SEM-a su sljedeće:

- mogu se vidjeti vrlo mali objekti (dobra rezolucija),
- mogućnost provedbe analize kemijskog sastava uzorka,
- uglavnom se zahtijeva minimalna priprema uzoraka,
- sposobnost da objekti koji imaju različitu visinu na uzorkovanoj površini ostanu u fokusu (dobra dubina polja),
- generira podatke u digitalnom obliku (važno zbog prijenosa podataka i manipulacije podataka).

Postoje i određeni nedostaci SEM-a, a to su:

- uzorci moraju stati u mikroskopsku komoru i moraju biti čvrsti,
- u vakuumu uzorak mora biti stabilan te se ne mogu ispitivati uzorci koji su tekući te oni uzorci koji mogu sadržavati vodu,
- potrebno je proći posebnu obuku da bi se moglo upravljati SEM-om,
- jako je skup,
- postavlja se u prostorije u kojima nema djelovanja vibracija te djelovanja magnetskoga i električnoga djelovanja,
- materijale koji nisu vodljivi potrebno je učiniti vodljivima prevlačenjem vrlo tankim vodljivim slojem, odnosno filmom (Au, Pd, Pt...)
- EDS detektori koji se nalaze na SEM-u ne mogu uočiti (detektirati) lake elemente, kao što su Li, H i He [26].

Nakon analize površine scanning elektronskim mikroskopom, polirana površina uzoraka je kemijski tretirana otopinom za nagrivanje sljedećeg sastava: 10 g $K_3[Fe(CN)_6]$, 10 g KOH i 80 ml destilirane vode (Murakami reagens) te ponovo promatrana pod svjetlosnim mikroskopom. Postupak nagrivanja prikazan je na slici 5.15.

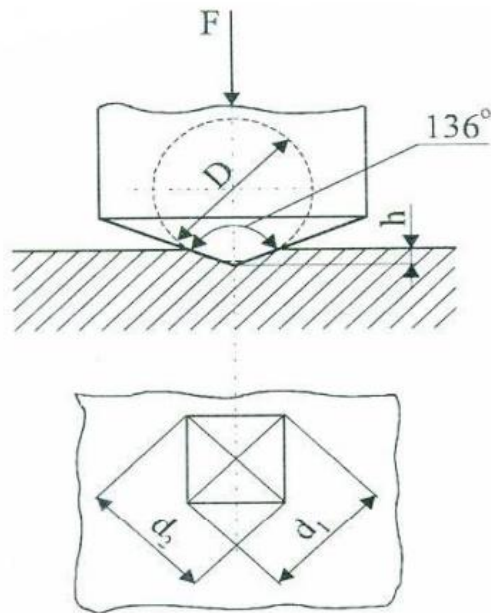


Slika 5.15. Nagrizanje uzoraka

Nagrizanje uzoraka je provedeno otopinom sobne temperature, prvo u vremenu od 3 sekunde, kako bi se uočili eventualni eta karbidi. Budući da nisu bili vidljivi niti pod povećanjem 500x, uzorci su ponovo nagrizani, ali u vremenu 3 minute. Dobivene mikrostrukture su snimljene digitalnom kamerom Olympus DP 70 spojenom na svjetlosni mikroskop (slika 5.13.).

5.9. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu

Jedno od najvažnijih mehaničkih svojstava materijala koje se ispituje je tvrdoća. To je zapravo otpornost materijala prema prodiranju drugog, znatno tvrdog tijela u njegovu površinu [27]. Metoda određivanja po Vickersu podrazumijeva korištenje dijamantne piramide kao indentora. To je četverostrana istostranična piramida sa vršnim kutem 136° među nasuprotnim stranicama koja u površini ispitivanog uzorka ostavlja otisak u obliku šuplje piramide, koja ima bazu kvadratnog oblika, što je prikazano na slici 5.16.



Slika 5.16. Shematski prikaz mjerenja tvrdoće [11]

Iz izmjerenih dijagonala kvadratnog otiska, d_1 i d_2 te sile utiskivanja, F , tvrdoća po Vickersu, HV , se može izračunati prema matematičkom izrazu:

$$HV = \frac{0,189 \cdot F}{d^2} \quad (8)$$

pri čemu je d srednja vrijednost duljine dviju izmjerenih dijagonala [mm], a izračuna se prema formuli:

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

Tvrdoća određena metodom po Vickersu, HV , je bezdimenzijska veličina. Vickersova metoda se može primjenjivati za mekane i tvrde materijale. Opterećenje može trajati od 10 s do 15 s.

Prednosti Vickersove metode su sljedeće:

- metoda je univerzalna,
- tvrdoća ne ovisi o primijenjenoj sili,
- moguće je mjeriti tvrdoću vrlo tvrdih i tankih materijala,
- otisak je vrlo malih dimenzija te stoga ne dolazi do oštećivanja površine uzorka.

Nedostaci Vickersove metode su sljedeći:

- moguće je da dođe do loma dijamanatne piramide,
- mjerni mikroskop je neophodan da bi se mogle izmjeriti dijagonale otiska,
- potrebno je pripremiti ispitnu površinu (brušenjem i poliranjem) prije ispitivanja uzorka.

Tijek određivanja tvrdoće metodom po Vickersu:

- prvo se mora pripremiti uzorak (brušenjem i poliranjem),
- nakon toga se uzorak postavi u tvrdomjer,
- zatim se provodi opterećenje na površinu uzorka pomoću sile u određenom vremenu te se na kraju isteka vremena (najčešće 10 s) uklanja opterećenje podizanjem indentora tj. piramide prema gore,
- nakon toga provodi se mjerenje otiska putem mjerenja dviju dijagonala kvadratnog otiska, iz kojih na kraju uređaj automatski izračuna iznos tvrdoće,
- postupak se ponavlja ispočetka s preostalima uzorcima, odnosno jedan po jedan [11,28].

Tvrdoća tvrdih metala može se odrediti metodom po Vickersu. Preporuča se koristiti HV30 s obzirom na to da tvrdi metali koji imaju $HV30 > 1800$ pokazuju veliku ovisnost tvrdoće o opterećenju. Pored toga, veće opterećenje smanjuje nesigurnost koja je oko ± 100 za vrijednosti tvrdoće iznad 2000 [24]. Stoga je tvrdoća sinteriranih poliranih uzoraka tvrdog metala WC-10Ni određena metodom po Vickersu uz primjenu sile opterećenja od 294,2 N (HV30) pri sobnoj temperaturi.

6. REZULTATI I RASPRAVA

6.1. Karakterizacija polaznih prahova

Karakterizacija polaznih prahova korištenih za proizvodnju uzoraka tvrdog metala WC-10Ni provedena je od strane proizvođača. Sadržaj vezanog ugljika iznosi 5,51 %. Ako je u suvišku, ugljik će formirati grafitnu fazu tijekom hlađenja, dok će njegov nedostatak dovesti do formiranja η faze također tijekom hlađenja. Obje faze, i grafitna i η imaju nepovoljan utjecaj na mehanička svojstva materijala. Stoga je vrlo važno kontroliranje sadržaja ugljika kako bi se postigla, odnosno zadržala željena dvofazna struktura WC i Ni [24]. Osnovne fizikalne karakteristike praha volframovog karbida navedene su u tablici 6.1.

Tablica 6.1. Fizikalne karakteristike praha volframovog karbida

Karakteristika	Iznos
Veličina čestica, μm	2,58
Specifična površina, m^2/g	0,23
Gustoća, g/cm^3	15,65
Nasipna (Scott) gustoća, g/cm^3	3,05

Gustoća nikla korištenog kao vezivo je $8,908 \text{ g}/\text{cm}^3$, a njegov kemijski sastav naveden je u tablici 6.2.

Tablica 6.2. Kemijski sastav nikla

Element	Iznos, %
Ni	99,9
C	0,0018
Si	<0,0005
S	<0,0002
Fe	0,0001
Cu	0,0005
Zn	<0,0001
Sb	<0,0004
Bi	<0,0010
Sn	<0,0001
Al	0,0001
Co	0,0180
Mn	<0,0001
As	0,0003
Ca	<0,0001
P	<0,0002
Pb	0,0001
Cd	<0,0001
Se	0,0005
Cr	<0,0001

6.2. Kompaktiranje praha

Nakon pripreme praškaste mješavine miješanjem polaznih prahova u kugličnom mlinu, uz dodatak heptana radi sprječavanja aglomeracije čestica praha te sušenja mješavine sa svrhom njegovog uklanjanja, provedeno je kompaktiranje praha. Da bi se olakšalo prešanje praha mješavini je dodan parafin. Iz tako dobivene praškaste mješavine pripremljeno je 6 cilindričnih uzoraka postupkom jednoosnog kompaktiranja na hidrauličnoj preši. Prva dva uzorka su prikazana na slici 6.1.



Slika 6.1. Uzorci 1 i 2 nakon kompaktiranja

6.3. Određivanje gustoće

Teorijska gustoća tvrdog metala WC-10Ni izračunata je prema matematičkom izrazu (4) te iznosi $14,53 \text{ g/cm}^3$.

U svrhu određivanja gustoće kompaktiranih uzoraka, svi su uzorci pojedinačno izvagani, odnosno izmjerena im je masa, $m_{otpreska}$. Zatim su svim uzorcima izmjerene dimenzije, odnosno pomoću pomičnog mjerila izmjereni su promjer, d , i visina, h , cilindričnih uzoraka. Rezultati su navedeni u tablici 6.3.

Tablica 6.3. Masa i dimenzije kompaktiranih uzoraka

Red. br. uzorka	$m_{otpreska}$, g	h , mm	d , mm
1.	4,914	5,48	12,08
2.	4,940	5,54	12,08
3.	4,979	5,51	12,11
4.	4,968	5,44	12,12
5.	4,948	5,46	12,09
6.	4,968	5,47	12,09

Iz navedenih rezultata pomoću matematičkog izraza (5) izračunate su gustoće kompaktniranih uzoraka te su uspoređene s teorijskom gustoćom. Rezultati su navedeni u tablici 6.4.

Tablica 6.4. Gustoća kompaktniranih uzoraka

Red. br. uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.
ρ_{ot} , g/cm ³	7,82	7,78	7,84	7,91	7,89	7,91
% ρ_t	53,82	53,54	53,96	54,44	54,30	54,44

Iz rezultata navedenih u tablici 6.4. vidi se da gustoće kompaktniranih uzoraka iznose od 7,78 g/cm³ do 7,91 g/cm³. To su relativno niske vrijednosti, odnosno one iznose 53,54 % do 54,44 % teorijske vrijednosti gustoće. Iz toga je jasno da je za povećanje gustoće uzoraka neophodno provesti postupak sinteriranja.

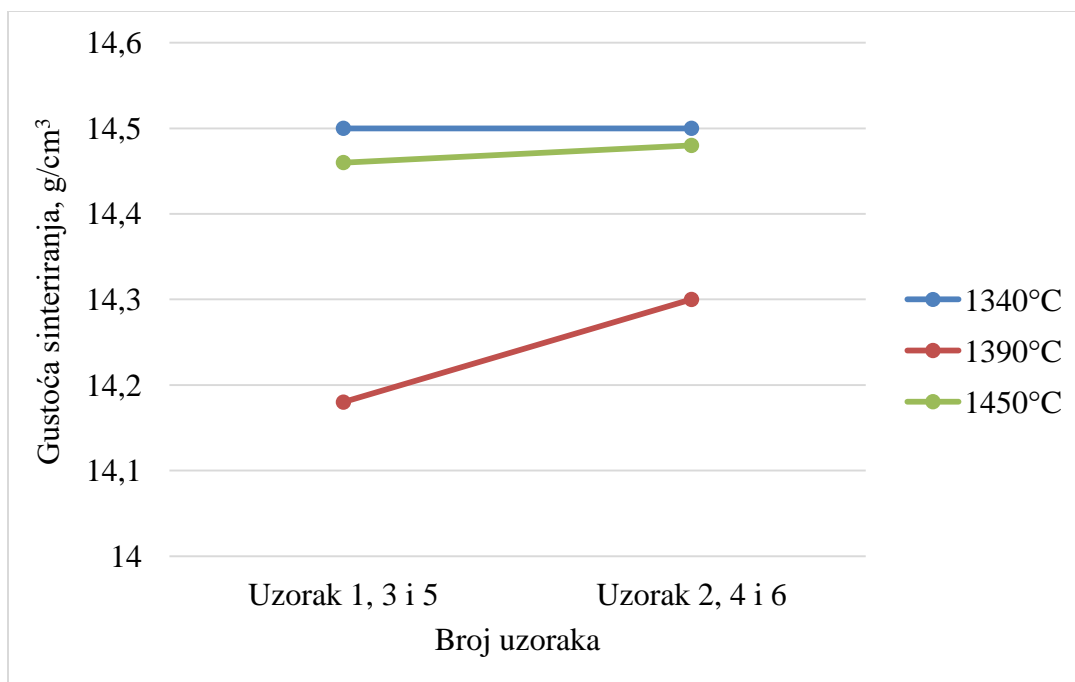
Nakon provedenog postupka predsinteriranja kojim je uklonjen parafin korišten kao plastifikator praškaste mješavine, proveden je postupak sinteriranja kompaktniranih uzoraka. Sinteriranim uzorcima gustoća je određena Archimedovom metodom. Rezultati mjerenja mase uzoraka na zraku, masa istisnute destilirane vode te iz tih vrijednosti prema matematičkom izrazu (6) izračunata gustoća sinteriranih uzoraka i uspoređena s teorijskom gustoćom navedeni su u tablici 6.5.

Tablica 6.5. Rezultati određivanja gustoće sinteriranih uzoraka

Red. br. uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.
m_z , g	4,785	4,800	4,820	4,820	4,830	4,780
m_t , g	0,33	0,331	0,340	0,337	0,334	0,330
ρ_s , g/cm ³	14,50	14,50	14,18	14,30	14,46	14,48
% ρ_t	99,80	99,80	97,60	98,42	99,52	99,66

Iz rezultata navedenih u tablici 6.5. uočava se da je sinteriranjem, odnosno predsinteriranjem došlo do smanjenja mase svih uzoraka što je posljedica uklanjanja parafina. To ukazuje na dobro proveden postupak predsinteriranja.

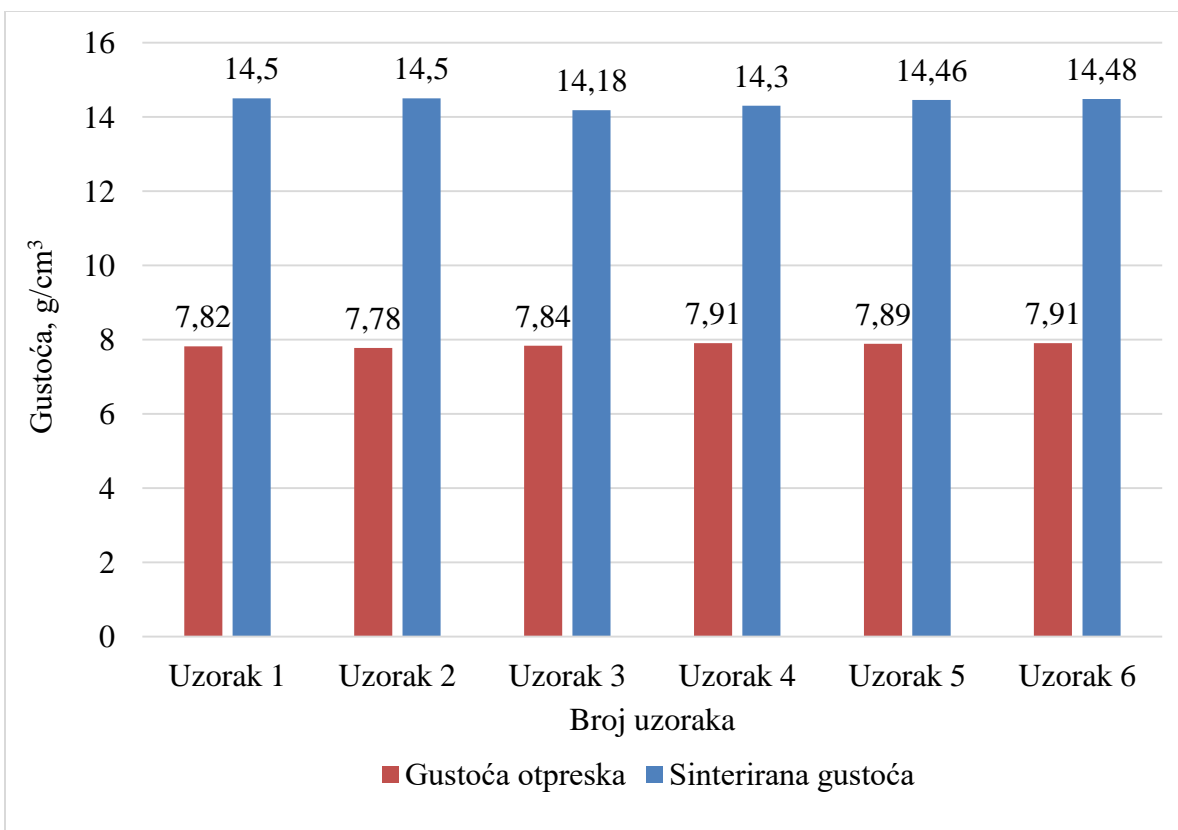
Nadalje, vrijednosti sinterirane gustoće su u rasponu od 14,18 g/cm³ do 14,50 g/cm³. Najniže vrijednosti se odnose na uzorke 3 i 4 koji su sinterirani na srednjoj temperaturi, a najviše vrijednosti sinterirane gustoće, od čak 99,80 % teorijske vrijednosti, postignute su za uzorke 1 i 2 koji su sinterirani na najnižoj temperaturi. Na slici 6.2. je prikazana ovisnost sinterirane gustoće o temperaturi sinteriranja.



Slika 6.2. Ovisnost sinterirane gustoće o temperaturi sinteriranja

Sve ove visoke vrijednosti ukazuju na dobro vođen proces sinteriranja koji je rezultirao zadovoljavajućim zgušnjavanjem čestica odnosno vrlo malim udjelom pora. Naime, na dovoljno visokim temperaturama čestice volframovog karbida kreću se kroz tekuću fazu čime mijenjaju svoje položaje te se približavaju jedne drugima tako da se čestice smještaju i u praznine, odnosno pore te ih na taj način zatvaraju odnosno smanjuju njihov udio.

Rezultati mjerenja gustoće nakon sinteriranja mogu se usporediti s onima prije sinteriranja. Ta usporedba je grafički prikazana na slici 6.3.



Slika 6.3. Usporedba gustoće prije i nakon sinteriranja

Slika 6.3. jasno pokazuje da je sinteriranjem došlo do željenog povećanja gustoće odnosno denzifikacije svih uzoraka.

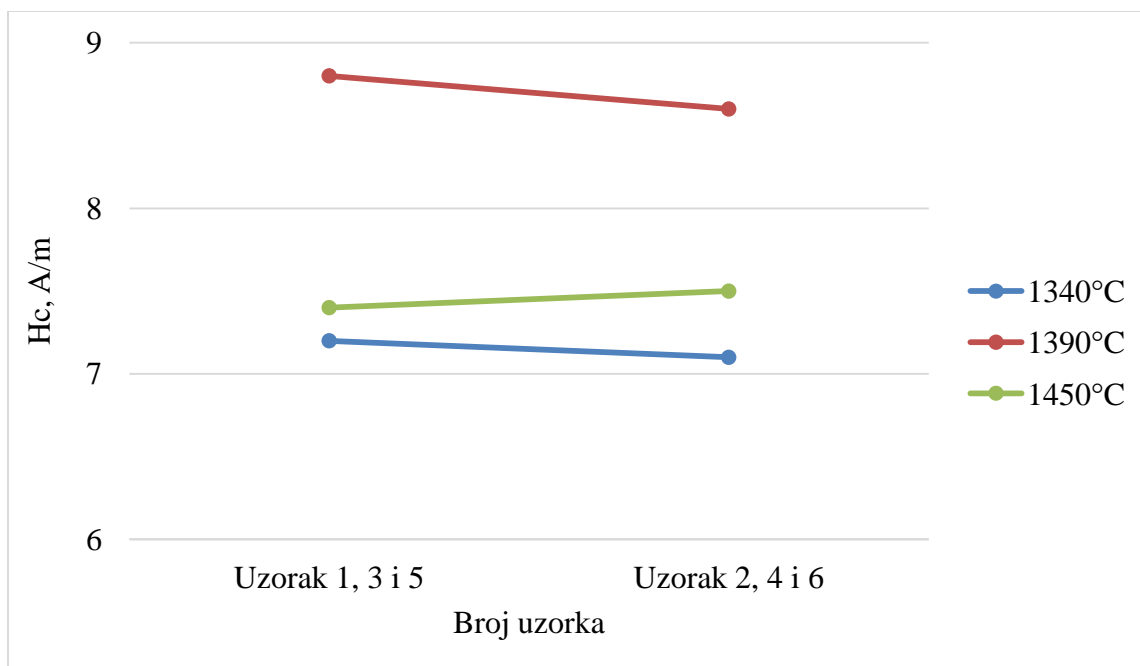
6.4. Mjerenje koercitivne sile

Koercitivna sila, H_c , mjerena je s ciljem utvrđivanja nemagnetičnosti proizvedenog tvrdog metala WC-10Ni. Rezultati mjerenja su navedeni u tablici 6.6.

Tablica 6.6. Koercitivna sila sinteriranih uzoraka

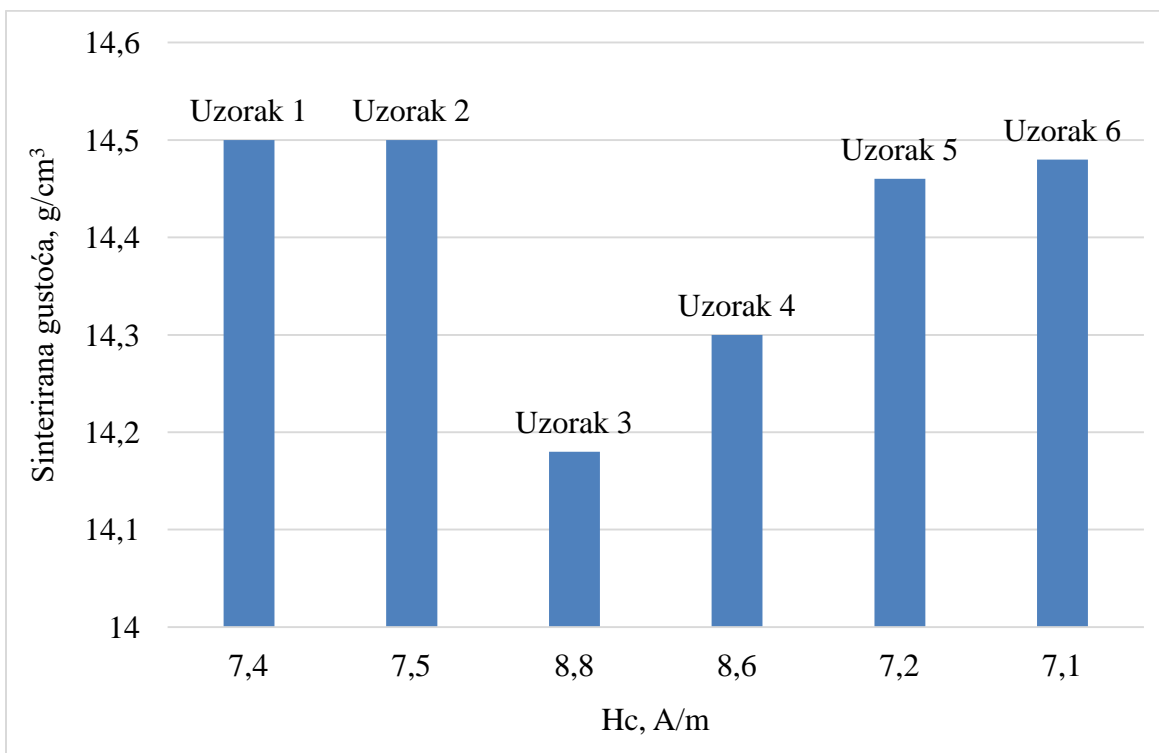
Red.br. uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.
H_c , A/m	7,2	7,1	8,8	8,6	7,4	7,5

Rezultati navedeni u tablici 6.6. pokazuju male, ali vrijednosti ipak veće od nule koje su u rasponu od 7,1 A/m do 8,8 A/m. To ukazuje na to da nisu proizvedeni nemagnetični uzorci. Iz navedenih rezultata se uočava da najmanje vrijednosti koercitivne sile imaju uzorci 1 i 2 koji su sinterirani na najnižoj temperaturi, a najviše vrijednosti imaju uzorci 3 i 4 koji su sinterirani na srednjoj temperaturi. To je grafički prikazano na slici 6.4.



Slika 6.4. Ovisnost koercitivne sile o temperaturi sinteriranja

Navedeno je analogno ponašanju vrijednostima sinterirane gustoće. Na slici 6.5. grafički je prikazana ovisnost koercitivne sile o sinteriranoj gustoći.

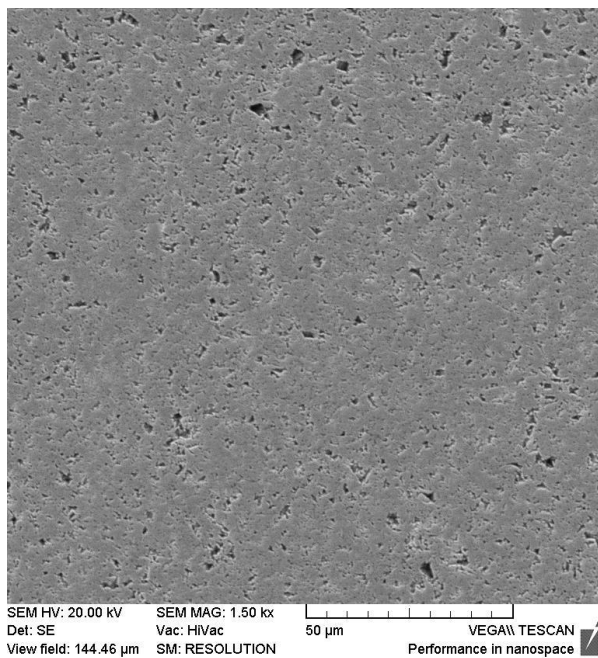


Slika 6.5. Ovisnost koercitivne sile o sinteriranoj gustoći

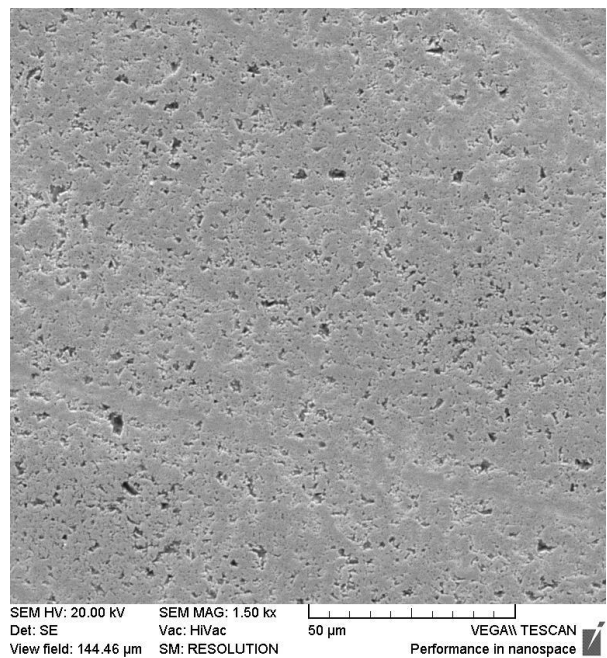
S obzirom na to da proizvedeni sinterirani uzorci tvrdog metala pokazuju određene, male, vrijednosti koercitivne sile (veće od nule) mogu se uvrstiti u skupinu mekih magnetskih materijala odnosno mekih magneta.

6.5. Analiza polirane površine

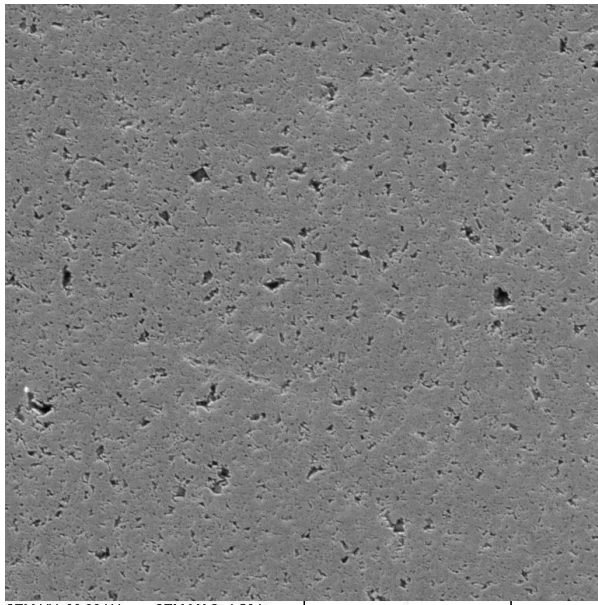
Polirana površina sinteriranih uzoraka tvrdog metala WC-10Ni promatrana je svjetlosnim mikroskopom. Međutim, promatrana površina je bila potpuno svijetla, dakle, bez uočljivih defekata. Stoga je, za detaljniji uvid, promatrana pomoću scanning elektronskog mikroskopa (SEM) kako bi se analizirale pore te eventualna postojanost pukotina. SEM snimke polirane površine ispitnih uzoraka prikazane su na slici 6.6.



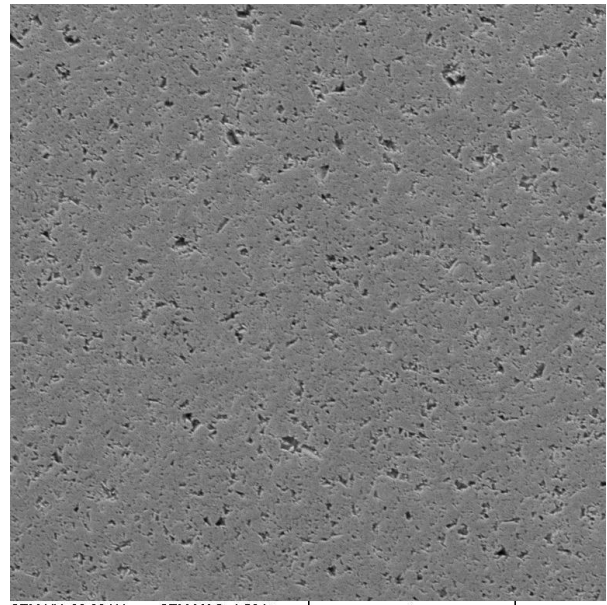
a) uzorak 1



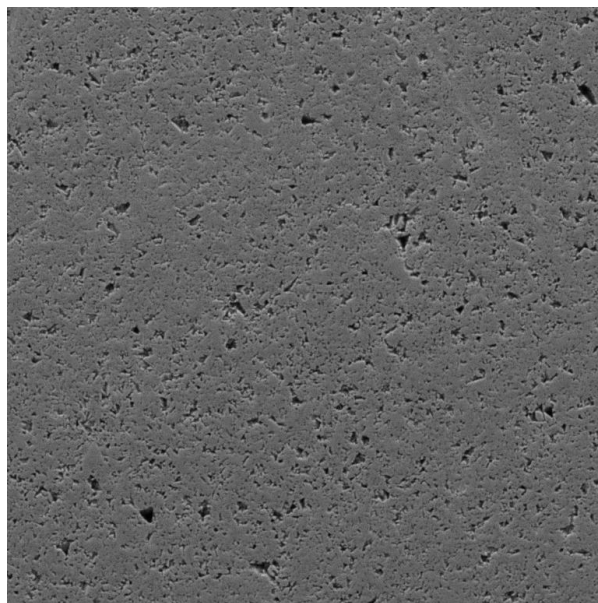
b) uzorak 2



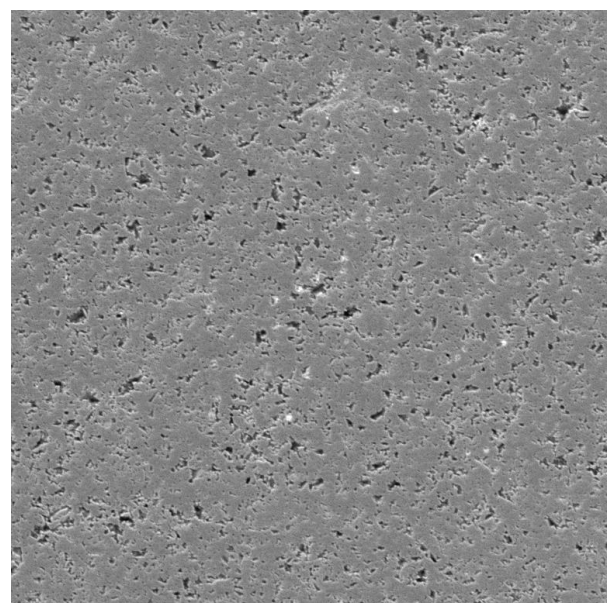
c) uzorak 3



d) uzorak 4



e) uzorak 5

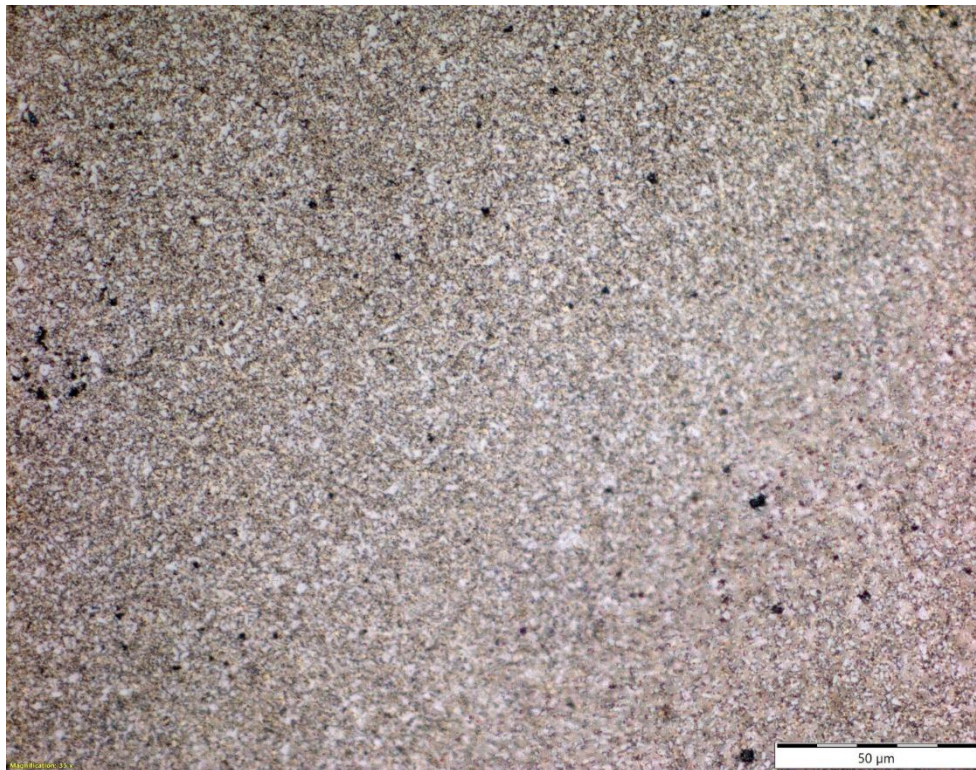


f) uzorak 6

Slika 6.6. Snimke polirane površine ispitnih uzoraka tvrdog metala

Na svim snimkama polirane površine prikazanim na slici 6.6. pri povećanju od 1500x primjećuje se prisutnost pora, odnosno određeni stupanj poroziteta dok se pukotine ne uočavaju. Usporednim pregledom danih poliranih površina uočava se da je najveća količina pora prisutna u uzorcima 3 i 4, koji su pokazali i najmanju sinteriranu gustoću. To znači da je u tim uzorcima tijekom sinteriranja postignuto, i ako još uvijek vrlo visoko, najmanje zgušnjavanje među ispitivanim uzorcima.

Nakon promatranja polirane površine sinteriranih uzoraka pomoću scanning elektronskog mikroskopa, svi su uzorci nagriženi i ponovo promatrani pod svjetlosnim mikroskopom. Snimke mikrostruktura 3 karakteristična uzorka sinteriranih na različitim temperaturama snimljene pri povećanju od 500x prikazane su na slikama 6.7. – 6.9.



Slika 6.7. Mikrostruktura uzorka 1, 1340 °C



Slika 6.8. Mikrostruktura uzorka 3, 1390 °C



Slika 6.9. Mikrostruktura uzorka 5, 1450 °C

Na snimkama mikrostrukture može se uočiti da je ona homogena. U mikrostrukтури uzorka 1 sinteriranog na najnižoj temperaturi primjećuju se vrlo sitna zrna ujednačene veličine, ali uz prisutnost određene količine pora. U uzorcima 3 i 5 primjećuje se homogena struktura bez pora, ali je vidljivo da je došlo do porasta veličine zrna. Pored toga, u uzorku 3 uočava se nejednolika raspodjela zrna u većoj, a u uzorku 5 u manjoj mjeri.

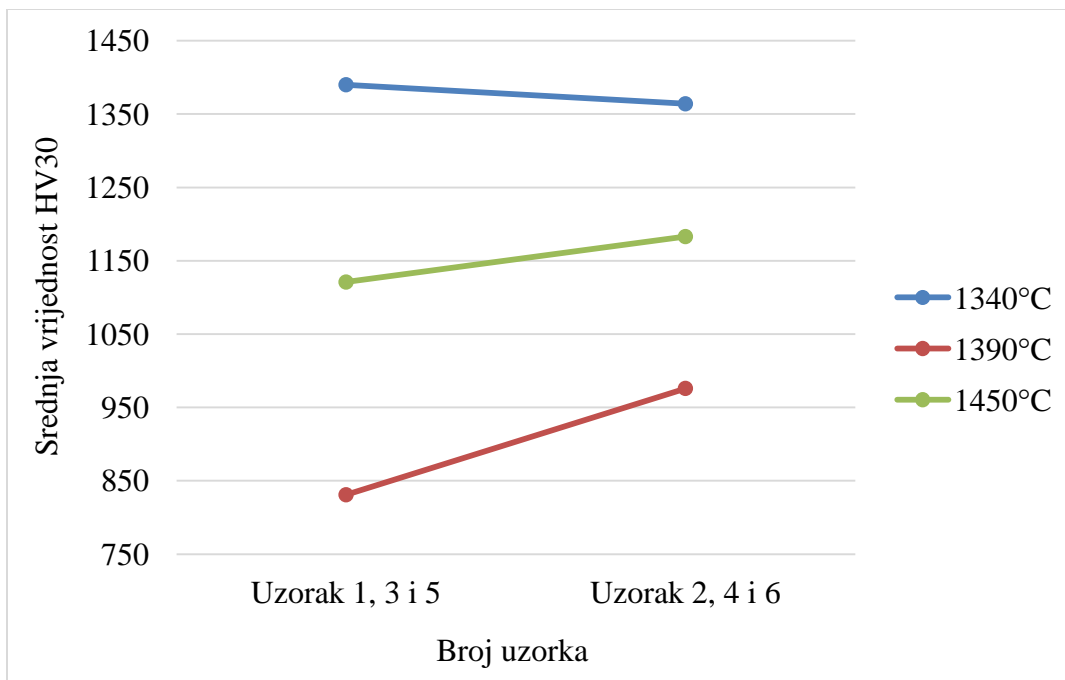
6.6. Mjerenje tvrdoće

Tvrdoća kao jedno od najvažnijih svojstava tvrdog metala određena je metodom po Vickersu, uz primjenu opterećenja od 294,2 N (HV30). Rezultati mjerenja su navedeni u tablici 6.7.

Tablica 6.7. Tvrdoća sinteriranih uzoraka

Red.br. uzorka	HV30	$\overline{HV}30$	$\overline{HV}30/\text{temp.sint.}$
1.	1388	1390	1377
	1393		
	1389		
2.	1366	1364	
	1365		
	1361		
3.	830	831	904
	829		
	835		
4.	974	976	
	977		
	978		
5.	1121	1121	1152
	1122		
	1120		
6.	1181	1183	
	1185		
	1183		

Rezultati navedeni u tablici 6.7. pokazuju vrlo visoke vrijednosti tvrdoće svih uzoraka. Prosječne vrijednosti tvrdoće su u rasponu od 904 $\overline{HV}30$ za uzorke sinterirane na srednjoj temperaturi pa do 1377 $\overline{HV}30$ za uzorke sinterirane na najnižoj temperaturi. Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja grafički je prikazana na slici 6.10.

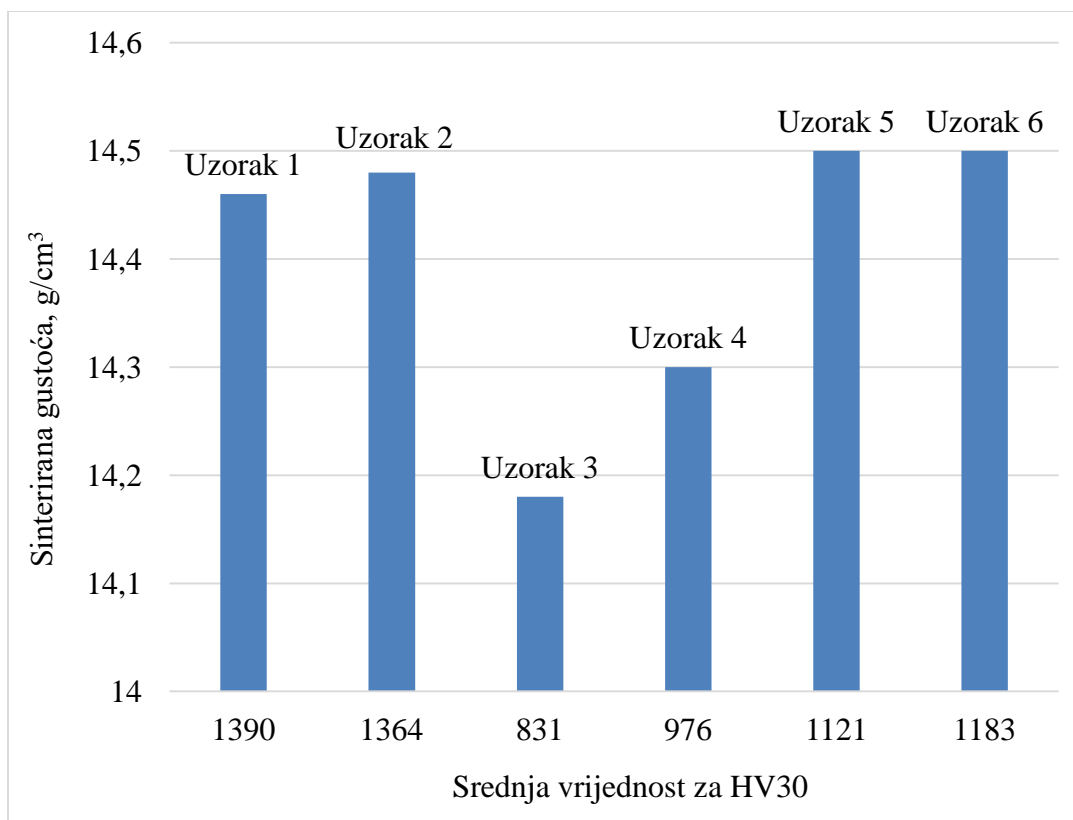


Slika 6.10. Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja

Ova slika grafički pokazuje da tvrdoća sinteriranih uzoraka ovisi o temperaturi sinteriranja u značajnoj mjeri. Naime, najviše vrijednosti tvrdoće izmjerene su za uzorke sinterirane na najnižoj temperaturi (1340 °C), dok su kod uzoraka 3 i 4 sinteriranih na srednjoj temperaturi od 1390 °C izmjerene su najniže vrijednosti tvrdoće. Ova nelinearna promjena vrijednosti tvrdoće s porastom temperature sinteriranja može se pripisati neujednačenoj raspodjeli karbidne faze unutar matrice, koja se pokazala najviše primjetna u uzorcima 3 i 4 sinteriranim na srednjoj temperaturi.

Usporedbom iznosa tvrdoća izmjerenih kod uzoraka sinteriranih na najnižoj i najvišoj temperaturi primjećuje se da tvrdoća ne raste s porastom temperature sinteriranja iznad određene temperature. Konkretno u ovom slučaju, niža tvrdoća na višoj temperaturi sinteriranja ukazuje na to da je porastom temperature iznad 1340 °C došlo do značajnog porasta veličine zrna, što je onda utjecalo na smanjenje tvrdoće.

Slično navedenom, ovisnost tvrdoće o sinteriranoj gustoći je prikazana na slici 6.11. Ona pokazuje sličnu ovisnost. Dakle, iznosi tvrdoće su najviši za uzorke koji su sinterirani na najnižoj temperaturi, a najniži za uzorke sinterirane na srednjoj temperaturi.



Slika 6.11. Ovisnost tvrdoće o sinteriranoj gustoći

Pogledom na snimke polirane površine sinteriranih uzoraka s obzirom na poroznost te koreliranjem s rezultatima ispitivanja tvrdoće, primjećuje se da su najniže vrijednosti tvrdoće postignute za uzorke 3 i 4 u kojima je prisutno najviše pora odnosno koje imaju najnižu sinteriranu gustoću.

Ako se pogleda ovisnost tvrdoće o mikrostrukturi (slike 6.7. – 6.9.), može se uočiti da je tvrdoća najviša u uzorcima 1 i 2 koji imaju najsitnija zrna u mikrostrukturi. Kod ostalih uzoraka došlo je do povećanja zrna te smanjenja vrijednosti tvrdoća.

Najviše izmjerene vrijednosti odgovaraju tvrdoćama sličnih tvrdih metala [14] te ukazuju na to da u mikrostrukturi nisu prisutni defekti u obliku eta karbida odnosno η faze koja bi značajno povisila tvrdoću.

7. ZAKLJUČAK

Ovaj diplomski rad je imao za cilj proizvesti modificirani tvrdi metal na bazi volframovog karbida s dodatkom nikla kao veziva (WC-10Ni) te ga karakterizirati. Navedeni tvrdi metal, koji pripada skupini kompozitnih materijala, trebao bi biti nemagnetičan kako bi se mogao koristiti za proizvodnju alata koji se koriste u proizvodnji magneta tehnologijom metalurgije praha.

Eksperimentalni uzorci su proizvedeni klasičnim postupcima tehnologije metalurgije praha. U svrhu utvrđivanja ovisnosti mikrostrukture i svojstava o temperaturi sinteriranja, odabrane su tri temperature na kojima je provedeno sinteriranje: 1340 °C, 1390 °C i 1450 °C. Nakon dobivanja uzoraka provedena je njihova karakterizacija te analiza rezultata.

Ustanovljeno je da glavni cilj nije postignut. Naime, svi uzorci pokazuju vrlo malu, ali ipak određenu magnetičnost. Međutim, ustanovljeno je da su postignute zadovoljavajuće sinterirane gustoće, vrlo bliske teorijskoj gustoći kao i mikrostruktura bez značajnijih defekata, poput eta karbida ili pukotina. Sve je to popraćeno i zadovoljavajućim vrijednostima tvrdoće pa je za jasnije objašnjenje ponašanja uzoraka, koje linearno ne prati linearni porast temperature, potrebno provesti detaljniju analizu mikrostrukture kako bi se mogli korigirati određeni procesni parametri.

8. LITERATURA

- [1] M. Štimac, Primjena kompozitnih materijala u zrakoplovnoj industriji, Završni rad, Politehnika Pula – Visoka tehničko-poslovna škola s pravom javnosti, Pula, 2016.
- [2] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [3] M. Karačić, Svojstva i primjena lanenim vlaknima ojačanih biokompozita, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.
- [4] V. Leljak, Primjena polimernih kompozita u sportovima na vodi, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [5] T. Filetin, Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2000.
- [6] Lj. Slokar: Metalurgija praha i sinter materijala, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [7] Grupa autora: Inženjerski priručnik ip4, Proizvodno strojarstvo, Prvi svezak Materijali, ŠK, Zagreb, 1998.
- [8] https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/tvrdi_metali.pdf, (25.10.2020.)
- [9] C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, Cemented carbide phase diagrams: A Review, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29 (2011.), 405-418
- [10] T. Aleksandrov Fabijanić, Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [11] S. Rešković: Ispitivanje materijala, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [12] D. Ofori Kumi, A study of WC-X systems for potential binders for WC, Doktorska disertacija, University of the Witwatersrand, Faculty of Engineering and the Built Environment, Hohannesburg, 2011.
- [13] Z. Roulon, Effect of binder on sintering and microstructure of cemented carbides, Doktorska disertacija, Université Grenoble Alpes, 2019.
- [14] K. Katou, K. Shimojima, H. Hosokawa, Preparation for WC-Ni₃Al Hard Metal by Vacuum Sintering, Materials Transactions, 60 (2019.) 3, 471-475
- [15] D. Ćorić: Posebni metalni materijali-III Dio, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, Zagreb, 2017.
- [16] S. Golubić, Tehnički materijali, I. dio, metalni materijali, Veleučilište Bjelovar, Bjelovar, 2019.
- [17] J. Burnać, Utjecaj toplinske obrade na svojstva tvrdog metala, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [18] R. Sunulahpašić, M. Oruč, Alatni čelici i ostali alatni materijali – svojstva i primjene, Univerzitet u Zenici Metalurško-tehnološki fakultet, Zenica, 2019.
- [19] V. Špehar, Alatni materijali na bazi WC-Co tvrdih metala, Diplomski rad, Sveučilište u Rijeci, Filozofski fakultet, Rijeka, 2021.
- [20] S. Botić, Utjecaj hrapavosti površine na prionjivost PACVD prevlake na tvrdim metalima, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [21] G. Domitrović, Karakterizacija mikrostrukture sinterirane titan-niobij legure za biomedicinsku primjenu, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2019.
- [22] M. Sakoman, Razvoj PACVD prevlaka na nanostrukturiranim tvrdim metalima, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2020.

- [23] <https://slidetodoc.com/eksperimentalne-metode-moderne-fizike-magnetska-svojstva-materijala-dr/> (07.12.2021.)
- [24] O. Bjärebörn, WC grain size distribution during sintering of WC-Co cemented carbides, Lund University Division of materials engineering, Lund, 2016.
- [25] Ž. Štih, B. Trkulja, Elektromagnetska polja – magnetostatika, Sveučilište u Zagrebu Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, 2010.
- [26] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [27] M. Franz, Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.
- [28] N. Kovačić, Utjecaj mjerne sposobnosti tvrdomjera na rezultate mjerenja tvrdoće Vickers metodom, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.

Životopis

Osobni podatci:

Ime i prezime: Marta Nikić

Datum i mjesto rođenja: 11.07.1995., Zagreb

Adresa: Vedro Polje 1., 44210 Sunja

Telefon: 0998179478

E-mail: martanikic833@gmail.com

Obrazovanje:

2003. - 2010. - Osnovna škola Sunja

2010. - 2014. - Tehnička škola Sisak, Ekološki tehničar

2015. - 2019.- Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

2019. - 2022. - Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo

Jezične vještine:

Strani jezik: Engleski jezik

Digitalne vještine:

Korištenje interneta i e-maila / Microsoft Office (Microsoft Office Word, Microsoft Office Excel, Microsoft Office PowerPoint)

Radno iskustvo:

Studentska praksa INA d.d. Rafinerija nafte Sisak- Upravljanje i održavanje tlačne opreme (2018.)

Inventura- popisivanje i slaganje robe, Trgovački lanci (rad preko student servisa), (2020.)

Radnica u pakiranju i slaganju robe, Mlin i pekare d.o.o. (rad preko student servisa), (01.10.2021. - 20.10.2021.)

Plodine d.d. (rad preko student servisa), (2021.)

KOMUNIKACIJSKE I MEĐULJUDSKE VJEŠTINE:

Komunikacijske vještine:

- razvijene prezentacijske vještine koje su stečene tijekom obrazovanja,
- iskustvo u radu sa drugima ljudima,
- dobre komunikacijske vještine postignute tijekom obrazovanja i rada.

Poslovne vještine:

- sposobnost brzoga usvajanja,
- iskustvo rada u timu stečeno tijekom obrazovanja i rada,
- želja za učenjem i stjecanjem novih vještina,
- sposobnost prilagođavanja promjenama.