

# Nanostrukturirani tvrdi metali s FeNi vezivom i dodatkom kubičnih karbida

---

Petrović, Zvonimir

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:115:187727>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Zvonimir Petrović

DIPLOMSKI RAD

Sisak, siječanj 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Zvonimir Petrović

**NANOSTRUKTURIRANI TVRDI METALI S FeNi VEZIVOM I  
DODATKOM KUBIČNIH KARBIDA**

DIPLOMSKI RAD

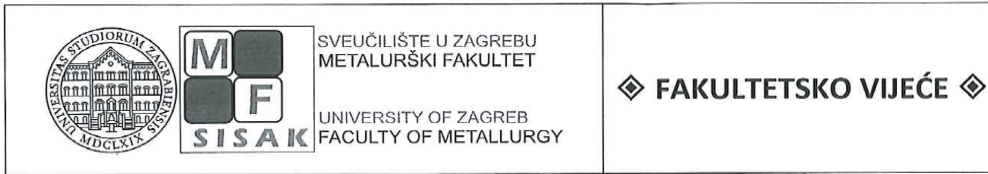
Mentorica: prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Stručna voditeljica: dr.sc. Tamara Aleksandrov Fabijanić, Fakultet strojarstva i brodogradnje  
Sveučilišta u Zagrebu

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog 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. Ivan Jandrlić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član
4. prof.dr.sc. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenski član

Sisak, siječanj 2022.



KLASA: 602-04/21-04/14  
URBROJ: 2176-78/21-04- 219

Sisak, 15. prosinca 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 4. redovitoj sjednici od 15. prosinca 2021. (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

## ODLUKU

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

#### I.

Studentu diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* ZVONIMIRU PETROVIĆU (0124122481) za mentoricu diplomskog rada pod naslovom "Nanonstrukturirani tvrdi metali s FeNi vezivom i dodatkom kubičnih karbida" ("Nanostructured hard metals with FeNi binder and cubic crystals addition") imenuje se **prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić**, a za stručnu voditeljicu s Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu **dr.sc. Tamara Aleksandrov Fabijanić**.

#### II.

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

1. prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. doc.dr.sc. Ivan Jandrić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član,
4. prof.dr.sc. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenski član.

#### 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 Zvonimir Petrović
- 5 x mentorica, stručna voditeljica, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana



Dekanica Metalurškog fakulteta

prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: ZVONIMIR  
PREZIME: PETROVIĆ  
MATIČNI BROJ: 0124122481

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:

NANOSTRUKTURIRANI TVRDI METALI S FeNi VEZIVOM I DODATKOM KUBIČNIH KARBIDA

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

Sisak, 11.01.2022.

(vlastoručni potpis)

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

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

## SAŽETAK

Nanostrukturirani tvrdi metali s FeNi vezivom i dodatkom kubičnih karbida

Tvrđi metali su najvažniji predstavnici metalurgije praša. To su kompozitni materijali u kojima su čestice tvrde karbidne faze međusobno povezane metalnim vezivom, a koji najveću primjenu nalaze u industriji alata. Kako bi im se poboljšala svojstva, u zadnje vrijeme se proizvode iz ultrafinih nano čestica praša. Struktura dobivena sinteriranjem praša nanočestica osigurava značajno poboljšanje svojstava proizvoda, kao što su: veće brzine rezanja, manje tolerancije alata i duži vijek trajanja.

Cilj ovog rada bio je primjenom nano praša volframovog karbida postići homogenu sitnozrnatu mikrostrukturu koja će rezultirati visokim i ujednačenim vrijednostima tvrdoće po ispitnoj površini. Stoga je proizveden nanostrukturirani tvrdi metal WC-FeNi s dodatkom kubičnih karbida tehnologijom metalurgije praša točnije HIP postupkom, čija je sinterirana gustoća jednaka teorijskoj gustoći. Na poliranoj površini svjetlosnim mikroskopom nisu uočeni defekti, dok je pretražnom elektronskom mikroskopijom s emisijom polja uočen vrlo mali broj manjih pora. Tvrdoća proizvedenog nano tvrdog metala je izrazito visoka te ujednačena po ispitnoj površini, što je rezultat homogene mikrostrukture kao i dodatka inhibitora rasta zrna u obliku kubičnih karbida.

Ključne riječi: metalurgija praša, nano-prahovi, nanostrukturirani tvrdi metali, tvrdoća

## ABSTRACT

Nanostructured hard metals with FeNi binder and cubic crystals addition

Hard metals are the most important representatives of powder metallurgy. They are composite materials in which particles of carbide phase are bonded by metal binder. A major application of this materials are in the tool industry. Recently, to improve the properties, they are produced from ultrafine nano powders. Structure obtained by sintering of nano powders provides much improvement of product properties, such as: higher cutting rates, lower tolerances of tools as well as longer service life.

The goal of this work was to obtain the homogenous finegrain microstructure that will result in high and uniform hardness values using the nano powders of tungsten carbide. For this purpose, nanostructured hard metals WC-FeNi with cubic crystals addition was produced by powder metallurgy, i.e. by HIP. Sintered density of produced material is identical to the theoretical density. No defects were detected on the polished surface by light microscopy, while a very small number of smaller pores were detected by scanning electron microscopy with field emission. The hardness of the produced nano-hard metal is extremely high and uniform over the test surface, which is the result of homogeneous microstructure as well as the addition of grain growth inhibitors in the form of cubic carbides.

Key words: powder metallurgy, nano-powders, nanostructured hard metals, hardness

## POPIS SLIKA

Slika 2.1. Osnovni procesi metalurgije praha [5]

Slika 2.2. Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha [4]

Slika 3.1. Proces mljevenja [13]

Slika 3.2. Shematski prikaz procesa mljevenja materijala u mlinu s kuglicama [9]

Slika 3.3. Kuglice za mljevenje izrađene od različitih materijala [8]

Slika 3.4. Mlin s kuglicama [11,12]

Slika 4.1. Oblici čestica praha i metode njihovog dobivanja [13]

Slika 4.2. Primjer log-normal raspodjele veličine čestica [3]

Slika 4.3. Shema rada svjetlosnog mikroskopa [3]

Slika 4.4. Shema rada a) skenirajućeg (SEM) i b) transmisijskog (TEM) elektronskog mikroskopa [8,14]

Slika 4.5. Čestice praha i sito za sortiranje [15]

Slika 5.1. Miješanje i umiješavanje prahova [16]

Slika 5.2. Različiti oblici miješalica koje se koriste u procesu suhog miješanja prahova [17]

Slika 5.3. Različita raspodjela čestica u procesu suhog miješanja prahova [3]

Slika 5.4. Zgušnjavanje tijekom kompaktiranja promjenama u rasporedu čestica i obliku [1]

Slika 5.5. Shematski prikaz konvencionalnog kompaktiranja [3]

Slika 5.6. Shematski prikaz postupka jednoosnoga kompaktiranja u kalupu [13]

Slika 5.7. Gustoća kompaktiranih komada [4]

Slika 6.1. Shematski prikaz dva tipa sinteriranja metalnog praha [17]

Slika 6.2. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [13]

Slika 6.3. Tijek proizvodnje sinteriranih dijelova [8,23]

Slika 6.4. Karakterističan ciklus vrijeme - temperatura sinteriranja u atmosferi vodika WC-karbid tvrdih metala [4]

Slika 6.5. Karakterističan ciklus vrijeme - temperatura sinteriranja u vakuumu WC-karbid tvrdih metala [4]

Slika 6.6. Protočna peć za sinteriranje [25]

Slika 6.7. Dijagrami temperatura-tlak-vrijeme različitih sinter HIP-postupaka [6]  
a) sinter + HIP b) sinter/HIP

Slika 7.1. Mikrostruktura WC/Co tvrdog metala [27]

Slika 7.2. Podjela tvrdih metala u ovisnosti o veličini zrna karbidne faze [13]

Slika 7.3. Područje primjene različitih vrsta tvrdih metala [13]

Slika 7.4. Primjeri primjene tvrdih metala [13]

Slika 8.1. Hodogram eksperimentalnog djela diplomskog rada

Slika 8.2. Horizontalni kuglični mlin

Slika 8.3. Prikaz sušenja praha uz izdvajanje heptana

Slika 8.4. Granuliranje praškaste mješavine: a) sito, b) kuglice od tvrdog metala i praškasta mješavina

Slika 8.5. Uređaj za mjerenje gustoće proizvođača Mettler Toledo  
a) pločica smještena u gornju posudu b) uređaj za mjerenje gustoće

Slika 8.6. Optički mjerni sustav tvrdomjera Zwick/Role

Slika 8.7. Fotomikrografije poroziteta tipa A pri povećanju od 200x

Slika 8.8. Prikaz indentora i otiska indentacije Vickersove metode [29]

Slika 8.9. Otisak dobiven Vickersovom metodom označen mjernim linijama [13]

Slika 8.10. Uređaj za ispitivanje tvrdoće metodom po Vickersu, Indentec

Slika 9.1. Mješavina prahova nakon sušenja

Slika 9.2. Granulirana praškasta mješavina

Slika 9.3. Uzorak nanostrukturiranog tvrdog metala WC-FeNi



Slika 9.4. FE SEM mikrografija polirane površine sinteriranog WC-FeNi tvrdog metala

Slika 9.5. Mjerenje tvrdoće metodom po Vickersu

## POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Karakteristike postupaka metalurgije praha [4]

Tablica 3.1. Postupci proizvodnje prahova metala i primjena [3]

Tablica 5.1. Karakteristike tvrdih metala dobivenih sinter/HIP- postupkom u odnosu na svojstva tvrdih metala dobivenih sinteriranjem u vakuumu, VS [4]

Tablica 8.1. Parametri postupka mljevenja u kugličnom mlinu

Tablica 8.2. Mjeriteljski i okolišni uvjeti mjerenja tvrdoće metodom po Vickersu

Tablica 9.1. Rezultati mjerenja tvrdoće, HV1

## ZAHVALA

Prije svega želim se zahvaliti mentorici prof. dr.sc. Ljerki Slokar Benić na ukazanom povjerenju. Zahvaljujem se na svim korisnim savjetima, komentarima, uputama, aganžmanu tijekom izrade diplomskoga rada. Zahvaljujem se i na tome što ste me svojim znanjem uveli u svijet metalurgije, koja se pokazala kao dobra budućnost i da još ima prostora za njeno istraživanje.

Zahvaljujem se stručnoj voditeljici dr.sc. Tamara Aleksandrov Fabijanić. Zahvaljujem se na gostoprimstvu u Laboratoriju za metalurgiju praha na Fakultetu strojastva i brodogradnje pod njenim vodstvom. Zahvaljujem se na svim savjetima, smjernicama, pomoći oko definiranja teme diplomskoga rada, za provedeno ispitivanje mehaničkih svojstava tvrdih metala i na svemu što sam tijekom boravka na FSB-u vidio i naučio.

Također zahvaljujem se i ostalim članovima povjerenstva prof.dr.sc. Stjepanu Kožuhu i doc.dr.sc. Ivanu Jandriću na konstruktivnim savjetima i komentarima.

Zahvaljujem se kolegi Irbasu Škrinjariću na iskazanoj pomoći tijekom izrade mješavine u Laboratoriju za metalurgiju praha na Fakultetu strojastva i brodogradnje i što si svoje znanje i entuzijazam o metalurgiji praha nesebično podijelio sa mnom.

Zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost koja je projektom UIP-2017-05-6538 Nanostrukturirani tvrdi metali – Novi izazovi metalurgije praha sufinancirala izradu diplomskoga rada.

Naposljetku zahvaljujem se cijeloj obitelji na povjerenju, podršci, strpljenju i razumijevanju za sve ove godine studiranja, a nakupilo ih se. Veliko hvala mami, tati, seki i bratu na pomoći i preuzimanju mojih obaveza kako bih dobio na vremenu za učenje. Mama hvala ti na strpljenju, razumijevanju i ljubavi bez koje danas ne bi bio to što jesam.

Tata zahvaljujem ti se na ogromnom povjerenju i vjeri koju si mi pružio s riječima pusti ga završiti će on fakultet. Završio sam, a ti mi oprosti što je ovoliko potrajalo i što nisi ostao među nama da mi kažeš : Čestitam sine !!!

Najveća zahvala Nikolini, Franu i Karlu na ljubavi, sreći, motivaciji i snazi koju ste mi pružili jer Vi ste moja doživotna inspiracija.

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. METALURGIJA PRAHA .....	2
2.1. Osnove metalurgije praha.....	2
3. PROIZVODNJA PRAHA.....	5
3.1. Mehanički postupci proizvodnje praha .....	6
3.1.1. Proces mljevenja praha.....	7
3.1.2. Kuglično mljevenje .....	8
4. KARAKTERIZACIJA PRAHOVA.....	11
4.1. Uzimanje uzorka .....	11
4.2. Određivanje oblika čestica, specifične površine, međustatičnog trenja.....	12
4.2.1. Oblik čestice praha .....	12
4.2.2. Veličina čestice praha.....	13
4.2.3. Raspodjela veličine čestica.....	14
4.2.3.1. Mikroskopska analiza.....	15
4.2.3.2. Analiza pomoću sita .....	17
4.3. Kemijska svojstva praha.....	18
5. KOMPAKTIRANJE PRAHA I POSTUPCI KONSOLIDACIJE .....	18
5.1. Miješanje prahova .....	19
5.2. Konvencionalno kompaktiranje .....	21
6. SINTERIRANJE .....	24
6.1. Sinteriranje u prisustvu tekuće faze .....	26
6.2. Atmosfere za sinteriranje .....	29
6.2.1 Sinteriranje u atmosferi vodika .....	29
6.2.2 Sinteriranje u vakuumu .....	30
6.3. Peći za sinteriranje .....	32
6.3.1. Sinter HIP postupci .....	33
7. TVRDI METALI.....	35
7.1. Povijesni pregled tvrdih metala.....	35
7.2. Sastav tvrdog metala .....	35
7.3. Mikrostrukturne karakteristike, podjela i primjena.....	37
7.4. Ultra fini i nano tvrdi metali.....	40
7.5. Mehanička svojstva tvrdih metala.....	41
7.5.1. Tvrdća.....	41
8. EKSPERIMENTALNI DIO.....	43
8.1. Odabir praškaste smjese .....	43
8.2. Tehnološki postupci proizvodnje uzorka .....	44
8.2.1. Mljevenje.....	44
8.2.2. Sušenje i granuliranje .....	45
8.2.3. Kompaktiranje.....	46
8.2.4. Predsinteriranje.....	46
8.2.5. Sinteriranje .....	46
8.3. Karakterizacija uzorka.....	47
8.3.1. Mjerenje gustoće .....	47

8.3.2. Analiza polirane površine.....	48
8.3.3. Ispitivanje tvrdoće.....	49
9. REZULTATI I RASPRAVA .....	52
9.1. Proizvodnja uzorka.....	52
9.2. Mjerenje gustoće .....	54
9.3. Analiza polirane površine.....	54
9.4. Ispitivanje tvrdoće .....	55
10. ZAKLJUČAK .....	57
LITERATURA.....	58
ŽIVOTOPIS .....	61

## 1. UVOD

Metalurgija praha predstavlja noviju granu moderne industrije kojom se nastoje proizvesti materijali gotovog konačnog oblika s homogenim i reproducibilnim svojstvima bez gubitaka materijala, uz posjedovanje visoke kvalitete [1]. Specifičnost metalurgije praha je u tome da se smjesa dva ili više metala ne može dovesti u tekuće agregatno stanje uobičajenom metodom poput taljenja. Već nam metalurgija praha omogućuje proizvodnju odnosno prelazak u tekuće agregatno stanje dva ili više metala bez opasnosti da će se otopiti jedan u drugome [2].

Većina metala i legura se dobiva klasičnim postupcima taljenja i lijevanja. Najčešći primjeri takvih metala su čelici, aluminij, bronca, mesing i drugi. S druge strane, metalurgija praha kao svoju početnu fazu ne uključuje taljenje, nego se konsolidacijom prahova metala ili legura dolazi do proizvoda. Tako dobiveni komadi prolaze proces sinteriranja, odnosno toplinskog tretmana ispod temperature taljenja u posebnim pećima. Nakon tako provedenog postupka komadi sadrže veći ili manji postotak poroziteta ili postižu punu gustoću. Kompletan postupak izrade proizvoda te karakteristike finalnog proizvoda dobivenog procesima metalurgije praha definiraju određene karakteristike polaznog praha te parametri procesa kompaktiranja i sinteriranja [3].

Glavne prednosti metalurgije praha nad drugim granama su ekološka prihvatljivost te praktičnost u proizvodnji materijala s visokim talištem i ekstremno tvrdih alata za rezanje. Procesi metalurgije praha rješavaju neke praktične probleme koji se pojavljuju kada se koriste uobičajene metode proizvodnje metala. Primjerice, metale otporne na visoke temperature nemoguće je taliti u industrijskim agregatima, jer je teško pronaći peć koja može dostići toliko visoke temperature tališta, a da istovremeno ne reagira s metalom ili smjesom koja se tali.

Nadalje, metalurgija praha primjenjuje se kada se zahtijevaju čvrstoća, otpornost na trošenje ili rad na visokim temperaturama koje premašuju mogućnosti lijevanih legura. Ona je preciznija od uobičajenih metoda. Uz to, isključuje ili umanjuje potrebu za strojnom obradom koja je uobičajeno potrebna kod odljevaka. Također, njenom primjenom izbjegavaju se različiti nedostaci koji nastaju prilikom lijevanja, kao što su šupljine, porozitet, uključci i slično [4].

Primjena dijelova proizvedenih metalurgijom praha najčešća je u automobilskoj industriji, npr. koristi se kod prijenosnih zupčanika i osovina, ispušnih prirubnica, motora brisača itd. Uz to, sve je češća primjena takvih proizvoda i u informatičkoj, vojnoj, sportskoj i zrakoplovnoj industriji.

Konačno, današnja moderna tehnologija je nezamisliva bez proizvoda metalurgije praha za različita područja primjene. Primjerice, spirala električne žarulje napravljena je od praha volframa. Materijali od kojih se izrađuju zupčanici, ležišta, lančanici i slično također se dobivaju procesima metalurgije praha. Uz to, brzina obrade metala se povećala 10 puta u odnosu na brzinu dosadašnjih procesa, zahvaljujući suvremenim reznim alatima izrađenim od tvrdih legura postupcima metalurgije praha. Jednake ili slične alate moguće je koristiti i u rudarstvu. Zaključno, prednost metalurgije praha je mogućnost izrade dijelova i od najtežih metala, poput volframa i urana, kao i od onih najlakših, poput berilija i poroznog aluminija. Također, važna je i činjenica da se iz prahova metala mogu proizvesti materijali različitih svojstava [2].

Današnji zahtjevi tržišta pokazali su potrebu za materijalima koji su dobiveni postupcima metalurgije praha. Tvrdi metali su najvažniji predstavnici metalurgije praha i najveću primjenu

nalaze u industriji alata, osobito kod alata za rezanje. Posljednjih godina izazovi metalurgije praha naglašeni su na proizvodnju materijala primjenom ultrafinih i nanočestica praha. Korištenjem navedenih prahova dobiveni proizvodi imaju poboljšana mehanička svojstva poput povišene tvrdoće, čvrstoće i otpornosti na trošenje. Također primjenom ultrafinih i nanočestica praha postiže se homogena mikrostruktura veličine polaznih prahova, što kod reznih alata omogućuje veće brzine rezanja, manje tolerancije alata i duži vijek trajanja [5].

Cilj ovoga rada bio je primjenom nano praha volframovog karbida postići homogenu sitnozrnatu mikrostrukturu koja će rezultirati visokim i ujednačenim vrijednostima tvrdoće po ispitnoj površini. Tehnologijom metalurgije praha prizveden je nanostrukturirani tvrdi metal WC-FeNi s dodatkom kubičnih karbida.

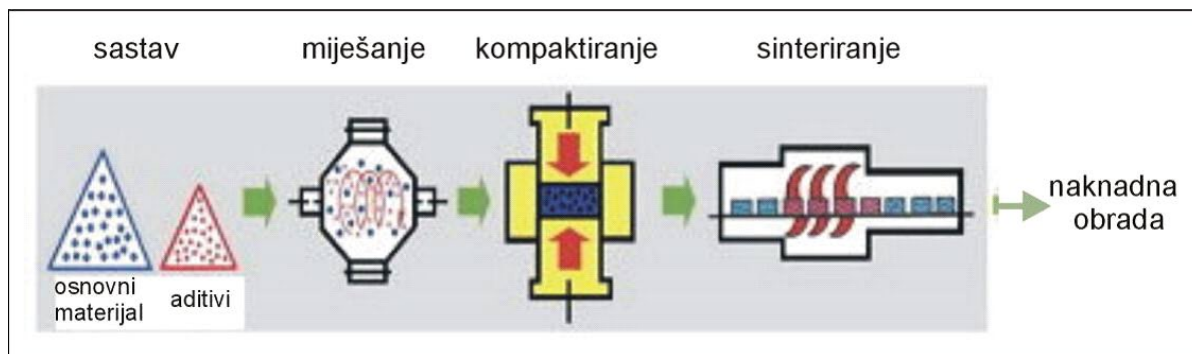
## 2. METALURGIJA PRAHA

### 2.1. Osnove metalurgije praha

Metalurgija praha (engl. powder metallurgy) predstavlja proces proizvodnje gotovih dijelova iz smjese prahova koji se kompaktiraju i zagrijavaju ispod temperature taljenja [4].

Metalurgiju praha čine procesi u kojima se čvrsti metal, legura ili keramika u obliku čestica maksimalnog promjera 150  $\mu\text{m}$  prevodi u komponentu unaprijed određenog oblika i svojstava. Takav unaprijed određeni oblik i svojstva omogućuju da se finalni proizvod, u većini slučajeva, može upotrebljavati bez daljnje obrade.

Proces metalurgije praha nezamisliv je bez tehnoloških operacija (slika 2.1.) poput proizvodnje praha, pripremanja mješavine praha, kompaktiranja praha i sinteriranja. Navedeni postupci uključuju zagrijavanje glavnog konstituenta do temperature ispod tališta. Tada se događa proces interdifuzije u kojem čestice praha gube svoj identitet te se postižu tražena svojstva finalnog proizvoda [1,4].



Slika 2.1. Osnovni procesi metalurgije praha [6]

Metalurgija praha se koristi za proizvodnju dijelova visoke kvalitete i boljih svojstava nego što imaju kada su proizvedeni uobičajenim postupcima. Prednost metalurgije praha nad uobičajenim postupcima proizvodnje dijelova ostvarena je primjenom novo razvijenih prahova koji

se odlikuju visokom čistoćom i znatno manjom veličinom zrna. Također primjenom novih postupaka kod proizvodnje gotovih dijelova omogućeno je postizanje izuzetnih mikrostrukturnih karakteristika i mehaničkih svojstava. Tako izrađeni proizvodi imaju razna područja primjene [4].

Općenito se postupci metalurgije praha mogu podijeliti u 2 osnovne grupe:

1. konvencionalni postupci (engl. press-and-sinter methods)
2. postupci kojima se mogu postići pune gustoće (engl. full density processes).

Za proizvodnju gotovih dijelova iz različitih mješavina prahova postupcima sinteriranja najčešće se koriste konvencionalni postupci [4]. Konvencionalne postupke metalurgije praha sačinjavaju osnovni procesi poput miješanja prahova, kompaktiranja prahova i sinteriranja koji su prikazani slikom 2.2.



Slika 2.2. Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha [4]

Odabirom polaznih prahova i aditiva pristupa se prvoj tehnološkoj operaciji mljevenja/miješanja praha koji ima za zadatak izmiješati prah osnovnog materijala i matrice. Miješanje se odvija uz dodatak tekućeg medija radi smanjenja trenja između čestica praha i bubnja



u mlinu. Nakon miješanja praha iz mješavine je potrebno ukloniti tekući medij procesom sušenja. Da bi se prah doveo u tečno stanje potrebno je provesti plastifikaciju mješavine radi lakšeg oblikovanja gotovog proizvoda. Osim operacija navedenih u hodogramu, često se provodi i granuliranje praha.

Kada je mješavina praha pripremljena počinje druga tehnološka operacija kompaktiranje praha koje se provodi u kalupu. Kompaktiranje praha provodi se vodoravnim kretanjem žiga gdje kalup ograničava oblik i dimenzije gotovog proizvoda.

Nakon kompaktiranja provodi se treći tehnološki postupak sinteriranje. Sinteriranje se odvija u pećima različitih atmosfera. Sinteriranje se može odvijati na dva načina - sinteriranje u čvrstoj i sinteriranje u tekućoj fazi. Kada govorimo o sinteriranju u čvrstoj fazi imamo slabo zgušnjavanje i male promjene volumena i dimenzija te je moguća bolja kontrola tolerancija. Ovakav način sinteriranja koristi se za čelik, gdje su promjene dimenzija tijekom postupka sinteriranja manje od 0,3%. Sinteriranje u prisustvu tekuće faze u totalnoj je suprotnosti sinteriranju u čvrstoj fazi jer dolazi do značajnog povećanja gustoće, velikih promjena volumena i dimenzija te slabije kontrola tolerancija. Takav mehanizam se primjenjuje za razne sustave legura i tvrde metale gdje su promjene dimenzija tijekom procesa sinteriranja u rasponu od 18 – 26 %. Sve navedene operacije i postupci metalurgije praha određuju konačne karakteristike gotovog proizvoda [4].

Postupci kojima se postižu pune gustoće razlikuju se od konvencionalnih postupaka sinteriranja, jer je njihov primarni cilj postizanje teoretske gustoće proizvoda ili materijala. U tu vrstu postupaka pripadaju sljedeći [4]:

- kovanje praha (engl. powder forging)
- injekcijsko prešanje praha (engl. metal injection molding, MIM)
- toplo izostatičko prešanje (engl. hot isostatic pressing, HIP)
- sinteriranje + toplo izostatičko prešanje (engl. sinter HIP)
- toplo prešanje (engl. hot pressing)
- kompaktiranje valjanjem (engl. roll compaction)
- ekstrudiranje (engl. extrusion).

Razlog upotrebe postupaka kojima se postižu pune gustoće leži u određenim područjima primjene. Određena područja primjene zahtijevaju rad pri većim opterećenjima gdje su pore koncentraciji naprezanja, a postupcima postizanja pune gustoće postiže se eliminacija poroziteta. U takvim slučajevima se koriste npr. vruće izostatsko prešanje – HIP postupak ili hladno izostatsko prešanje – CIP postupak.

Većina postupaka kojima se postiže puna gustoća uključuje istovremenu primjenu topline i tlaka. Tim postupcima dobivaju se sljedeće skupine materijala: strukturna keramika, visoko temperaturni kompoziti, dijamantni alati, alatni čelici, tvrdi metali, Ni-superlegure, korozijski postojane legure, te proizvodi od nisko ugljičnih čelika. Kako bi se postiglo poboljšanje svojstava, danas se u znanstveno-istraživačke svrhe sve više eksperimentira i s kombiniranjem više različitih postupaka.

U postupku potpunog zgušnjavanja odnosno denzifikacije potupno se eliminiraju pore i to pomoću tri mehanizm. To su:

1. Plastično tečenje, koje se javlja se kada vrijednost naprezanja prijeđe vrijednost vlačne čvrstoće praha.
2. Puzanje se javlja kada su vrijednosti naprezanja i temperatura visoke, a brzina zgušnjavanja je ovisna o brzini penjanja dislokacija.
3. Difuzija između granica zrna i kristalne rešetke se javlja kada je difuzija visoko osjetljiva na porast temperature pri čemu ona najviše utječe na brzinu zgušnjavanja [7].

Odnos postupaka metalurgije praha i uobičajenih metoda dobivanja materijala prikazane su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Karakteristike postupaka metalurgije praha [4]

Prednosti	Nedostatci
<ul style="list-style-type: none"> <li>- poboljšavaju se magnetska svojstva</li> <li>- razvijaju se materijali novih mikrostruktura</li> <li>- proizvode se dijelovi gotovog ili skoro gotovog oblika bez naknadne obrade odvajanjem čestica</li> <li>- postižu se točne dimenzije gotovih proizvoda</li> <li>- postiže se oblikovljivost metala koje je nemoguće oblikovati drugim postupcima</li> <li>- proizvode se dijelovi iz smjese međusobno netopivih metala, smjese keramike i metala, komponenata u čistom obliku</li> <li>- proizvode se dijelovi sa željenim stupnjem poroziteta</li> <li>- zelena tehnologija, ostvaruju se uštede energije i troškova proizvodnje</li> <li>- pouzdanost procesa i svojstva za kritične primjene</li> <li>- postiže se visoki stupanj iskoristivosti materijala</li> <li>- moguća je proizvodnja jednostavnih i složenih oblika</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cijena polaznih prahova je visoka</li> <li>- oprema za oblikovanje je skupa i sofisticirana</li> <li>- izrada kalupa za oblikovanje praha tijekom postupka kompaktiranja je složena i skupa</li> <li>- u svim segmentima proizvodnje potrebna je stroga kontrola</li> <li>- otežano je rukovanje prahovima</li> <li>- zahtijeva se skladištenje i rukovanje praha u čistoj okolini kompaktiranja</li> <li>- moguće su pojave poroziteta i oksidacije, što za posljedicu ima slabljenje mehaničkih svojstava</li> <li>- postoje ograničenja u obliku i dimenzijama gotovih proizvoda</li> <li>- u slučaju jednoosnoga kompaktiranja dolazi do nastanka razlika u gustoći gotovih dijelova</li> <li>- ekonomičnost se postiže jedino u velikoserijskoj proizvodnji</li> </ul>

### 3. PROIZVODNJA PRAHA

Proizvodnja praha odnosno proizvodnja metalnih prahova (prah metala ili legure) vrlo je bitan korak koji ima presudan značaj za dobivanje sinteriranih proizvoda željenih karakteristika metalurgijom praha. U tablici 3.1. prikazani su najvažniji postupci proizvodnje prahova različitih metala i njihova primjena [3].

Tablica 3.1. Postupci proizvodnje prahova metala i primjena [3]

Postupak	Prah	Veličina čestica, $\mu\text{m}$	Primjena
Mehanički	Mn, Mg, Cr, Sb, Bi, Co, Be; Fe, Ti, Zr, Hf, U, Th; WC, TiC, TaC, Co; Ta, Nb, Fe-Al, Fe-Al-Ti, Ni-Al, Ni-Ti, Fe-Cr, Fe-Si; Ni-Fe, Ag, Ag-Sn; superlegure	0,5 - 400	Za dijelove strojeva proizvedene iz sinteriranog čelika, za dijelove koji imaju primjenu u kemijskoj industriji; u nuklearnoj tehnici, za izradu poroznih ležajeva, tvrdih metala, teškotaljivih metala, sinter magneta, lakih metala, Amalgama itd.
Elektrolitički	Fe, Cu, Sn, Pb; Ta, Nb, Ti, Th, Zr, V	0,1 - 30	U kemijskoj industriji, nuklearnoj tehnici, za proizvodnju poroznih materijala, visokovakuumskih materijala, sinteriranih nosača, sinteriranog čelika
Kemijski	Zn, MoO <sub>3</sub> ; Ni, Fe, Mo, W; Co, Cu; Ag, Au, Pt, Sn; Ta, Nb, Ti, Th, U, Zr, V, Hf, tvrdi metal	0,1 - 50	U nuklearnoj tehnici, u proizvodnju bimetala, vakuumskih materijala, sinter magneta, čistih metala, kontaktnih materijala, u kemijskoj industriji, za porozne ležajeve, za proizvodnju obojenih metala, kompozita itd.
Atomizacija	Fe, Cu, Al, Ni, Ag, Ti, Sn, Zn, Bi, Cd, Au Bronca, mesing, predlegirani i legirani prahovi	10 - 500	Za sinter magnete, lake metale, porozne materijale, amalgame, obojene metale, elektromaterijale, sinterirani čelik, u nuklearnoj tehnici, itd.

### 3.1. Mehanički postupci proizvodnje praha

Kod ovog postupka proizvodnje praha djelovanjem vanjskih sila odnosno usitnjavanjem dobivamo prah polaznog materijala koji je nepravilnog oblika. Postoje četiri načina mehaničkog usitnjavanja :

- udarnim djelovanjem,
- trenjem (atritiranjem),
- sječenjem i
- tlačenjem.

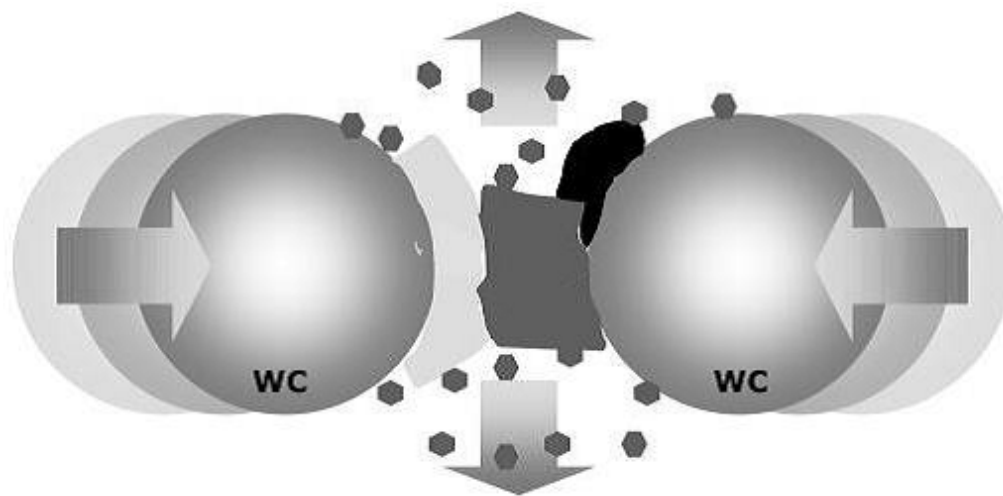
Udarno djelovanje se sastoji iz brzog trenutnog drobljenja materijala, dok se u procesu atritiranja materijal usitnjava trenjem. Kod materijala koji su ekstremno tvrdi zastupljeno je sječenje odnosno smicanje, a kod tlačenja materijal se razgrađuje pomoću sile pritiska. Ova četiri načina međusobno se kombiniraju pri dobivanju prahova.

Kao primarni postupci ove se metode koriste pri proizvodnji:

- materijala koji se lako lome, kao što je čisti antimon ili bizmut, relativno tvrdih i krhkih legura i keramika,
- reaktivnih materijala, kao što su berilij i metalni hidridi,
- uobičajenih metala, kao što su aluminij i željezo [3,8].

### 3.1.1. Proces mljevenja praha

Mljevenje je proces koji se bazira na promjeni veličine i oblika čestice praha u krutom stanju. Mljevenje se ostvaruje u bubnju koji se rotira i pritom dolazi do lomljenja, hladnog oblikovanja, tj. deformacije i hladnog zavarivanja čestica praha. Proces mljevenja dobio je na važnosti primjenom prahova vrlo male veličine zrna [4]. Proces mljevenja praha prikazuje slika 3.1.



Slika 3.1. Proces mljevenja [13]

Također se mljevenje može definirati kao proces koji se koristi za promjenu fizikalnih i mehaničkih svojstava praškastog materijala, aglomeraciju čestica te za homogenizaciju dva ili više materijala [3].

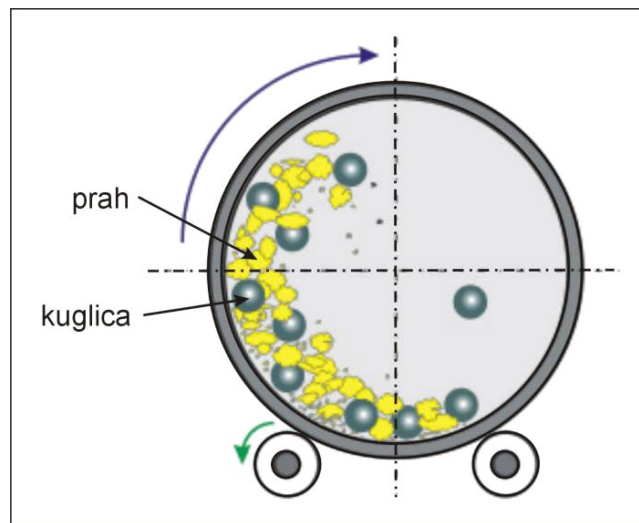
Najčešće se u tu svrhu koriste mlinovi s kuglicama, tzv. kuglični mlinovi, a mogu se koristiti i vrtložni, vibracijski, planetarni te atritori. Odabir mlina provodi se na osnovi karakteristika materijala koji se koriste za proizvodnju prahova.

### 3.1.2. Kuglično mljevenje

Kuglično mljevenje, kao što i samo ime kaže, provodi se u kugličnom mlinu i uglavnom se koristi za dobivanje prahova male veličine zrna. Kuglično mljevenje ima za zadatak smanjenje čestica praha i homogenizaciju mješavine praha u krutom stanju. Princip rada kugličnog mlina temelji se na horizontalnoj rotaciji mlina oko njegove osi, a pri čemu je mlin djelomično ispunjen prahom i kuglicama za mljevenje.

Kuglice koje se koriste za proces mljevenja izgrađene su od različitih materijala kao što su: keramike, nehrđajući čelici i tvrdi metali. Ponašanje kuglica unutar procesa okretanja mlina, tj bubnja može se opisati na sljedeći način. Kuglice uslijed trenja o zidove bubnja penju se u smjeru okretanja sve dok kut penjanja ne postane veći od kuta prirodnog nagiba, potom kuglice padaju na dno i na taj se način obavlja mljevenje materijala (slika 3.2.) [3,8].

Bitni parametri kod odabira kuglica za proces mljevenja su njihov promjer, gustoća, tvrdoća i kemijska kompatibilnost. Bolje rezultate pokazale su kuglice velikog promjera i velike gustoće jer djeluju jačom udarnom silom na čestice praha. Što se tiče kuglica manjeg promjera one pokazuju bolje rezultate kada se koriste za mljevenje ultrafinih i nano-prahova. Važno za naglasiti kod procesa mljevenja je pravilan odabir promjera kuglica u odnosu na materijal koji se melje. Pravilnim odabirom kuglica smanjuje se mogućnost lošeg mljevenja. Procesom mljevenja u bubnju dolazi do direktnog dodira između čestica praha i kuglica, te tu postoji opasnost od kontaminacije polaznog praha česticama kuglica za mljevenje. Radi toga teži se primjeni kuglica koje su izrađene od istog materijala kao i prah koji se melje. Za izradu kuglica za mljevenje najčešće se koriste materijali kao što su: alatni, nehrđajući čelici, očvrnuti Cr-čelici, keramike i tvrdi metali (slika 3.3.). Za izradu bubnja najčešće se koriste materijali kao što su: očvrnuti čelici, alatni čelici te tvrdi metali [5].



Slika 3.2. Shematski prikaz procesa mljevenja materijala u mlinu s kuglicama [9]



Slika 3.3. Kuglice za mljevenje izrađene od različitih materijala [5]

Nakon ispravnog odabira kuglica za mljevenje dolazi se do sljedećeg važnog čimbenika kod mljevenja, a to je brzina rotacije bubnja. Kod vrlo velikih brzina centrifugalne sile uzrokuju pritisak materijala i kuglica o stjenke bubnja i sprječavanja kretanje između materijala i kuglica. Dok premala brzina rezultira neznatnim kretanjem u nižim dijelovima bubnja. Idealna brzina rotacije bubnja smatra se onom gdje se određena količina kuglica i materijala istovremeno podiže ka vrhu bubnja i potom pada na preostali materijal [3,8].

Postoji nekoliko čimbenika o kojima ovisi mljevenje materijala, poput geometrije i brzine okretanja mlina, mase kuglica, volumena materijala i vremena mljevenja. Sam postupak mljevenja može se provoditi udarnim ili trljajućim djelovanjem kuglica, a to ovisi o kutu padanja kuglica, odnosno o visini. Mljevenje teče tako da kako se mlin rotira tako se i kuglice kontinuirano sudaraju s materijalom i pri tome ga drobe u prah.

Ako su nam polazne čestice praha u procesu mljevenja krupne potrebna nam je manja sila za lom. Međutim trajanjem procesa mljevenja veličina čestica se smanjuje što uzrokuje povećanje sile za kontinuirano smanjenje čestica.

Kada govorimo o trajanju procesa mljevenja tj. potrebnom vremenu mljevenja ono ovisi o nekoliko čimbenika, kao što su upotrijebljene energije u procesu, promjene veličine čestica, brzine okretanja bubnja, vrste materijala od kojih su izrađene kuglice za mljevenje.

Ako želimo udarno djelovanje kuglica iskoristiti maksimalno trebamo ispravno podesiti broj okretaja bubnja. Faktor na koji treba obratiti pažnju je sama brzina bubnja ona ne bi trebala biti ni premala ni prevelika. Kod premale brzine okretanja bubnja doći će do vraćanja kuglica na donju stranu bubnja, dok kod prevelike brzine imamo snažnije djelovanje centrifugalne sile, koja će onemogućiti padanje kuglica na materijal.

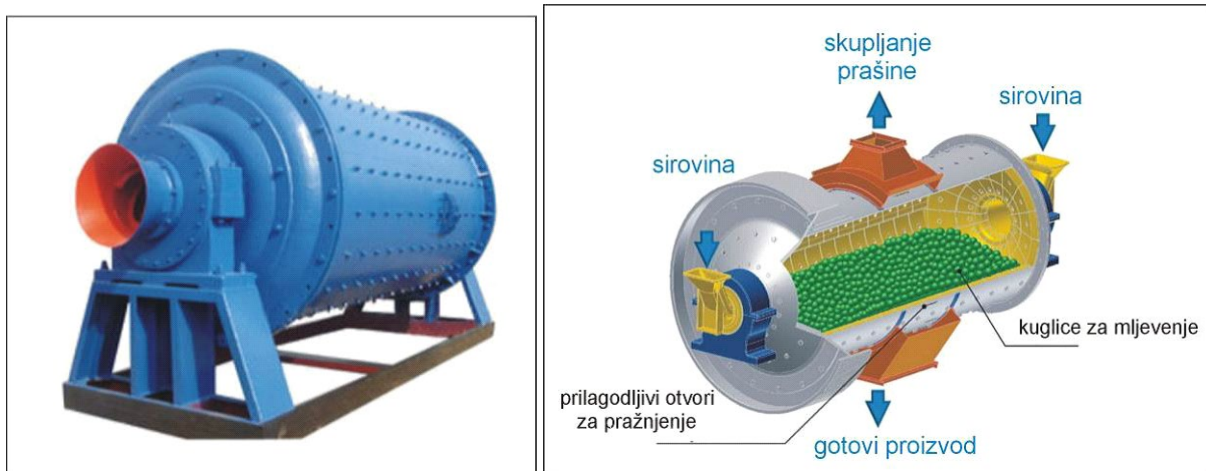
Volumen bubnja je također bitan čimbenik kod kugličnog mljevenja jer ukupni volumen kuglica u bubnju treba zauzeti oko polovine volumena bubnja. S obzirom na to da dolazi do gubitka materijala na način da se materijal utiskuje na površine kuglica ili zidove mlina, na samom početku procesa kugličnog mljevenja potrebno je uzeti količinu materijala u iznosu 50 % od volumena mlina. Također, odnos između veličina kuglica i čestica smljevenog materijala utječe na intenzitet mljevenja.

Tijekom procesa mljevenja čestice praha se hladno zavaruju, što je posebno izraženo ako su duktilne. S ciljem smanjenja pojave hladnog zavarivanja mješavini prahova dodaju se tekuća sredstva, tzv. lubrikanti, koja se vežu na površinu praha i na taj način sprječavaju okrupnjavanje i hladno zavarivanje između čestica praha. Tekuća sredstva (lubrikanti) se dodaju u omjeru 1 - 5% mase, a najčešće su to organski spojevi, kao što su: stearinska kiselina, heksan, metanol i etanol. Za proces mljevenja izbor lubrikanta ovisi o čistoći konačnog proizvoda i prirodi prahova. Rezultat koji se postiže dodatkom lubrikanata može biti sljedeći, da se čestice praha povećavaju ili smanjuju. Stoga je vrsta i količina lubrikanata važna za konačnu veličinu čestice. Ustanovljeno je ako je omjer mase lubrikanta i praha ispod kritične vrijednosti da se čestice praha povećavaju, dok omjer mase lubrikanta i praha iznad kritične vrijednosti smanjuje čestice praha [3].

Na postupak miješanja te na karakteristike mješavine prahova utječe čitavi niz čimbenika, koji se mogu se podijeliti u nekoliko skupina. To su:

- karakteristike bubnja (volumen bubnja, materijal i hrapavost površine bubnja),
- brzina mljevenja,
- vrijeme mljevenja,
- medij za mljevenje,
- omjer mase kuglica i praha,
- atmosfera,
- lubrikanti [10].

U mlinovima s kuglicama (slika 3.4.) najpogodnije je provoditi mljevenje tvrdih i krhkih materijala, kao što su: ugljični čelik, lijevano željezo, fero-legure, karbidi, boridi, nitridi itd. Dobiveni prahovi na ovaj način imaju nepravilan oblik čestice praha ali se odlikuju velikom nasipnom gustoćom. Zbog uspješnosti procesa mljevenja upotrebljavamo tekući medij, koji mora biti inertan, odnosno ne smije izazvati kontaminaciju praha kako u odnosu na materijal koji se melje, tako i u odnosu na materijal od kojeg su izrađene kuglice i stjenke bubnja.



Slika 3.4. Mlin s kuglicama [11,12]

Općenito prilikom procesa mljevenja nekog materijala potrebno je provoditi strogu kontrolu procesa. Kontrolu procesa potrebno je provoditi zbog mogućnosti kontaminacije praha. Kontaminacija praha može biti izazvana :

- reakcijom kisika iz zraka,
- može doći do korozije i
- može doći do mješanja primjesa s materijalom koji se melje.

Ako mljevenje provodimo na suho odnosno bez zaštitne atmosfere dolazi do reakcije s kisikom iz zraka i metalni prah se oksidira. Ako mljevenje provodimo u vodi zbog elektrokemijskog djelovanja može doći do korozije. A do mješanja primjesa s materijalom koji se melje dolazi usljed trenja materijala o kuglice i stijenke bubnja. Budući se za mljevenje najviše koriste bubnjevi i kuglice od čelika ovo se najviše odnosi na primjese željeza. Postoje i mogućnosti spriječavanja kontaminacije pa se tako npr. sadržaj kisika u samljevenom prahu može samnjiti ako se mljevenje provodi u atmosferi inertnog plina ili ako se stijenke bubnja oblože analognim materijalom koji se melje.

#### **4. KARAKTERIZACIJA PRAHOVA**

Karakterizacija praha predstavlja određivanje svojstava praha što je važan korak za sve daljnje korake tehnološkog procesa dobivanja gotovog sinteriranog proizvoda. Karakterizacija praha nam daje rezultate na osnovi kojih je moguće podešavanje pojedinih parametara koji utječu na postupke mljevenja, kompaktiranja i sinteriranja, kao i na sastav, mikrostrukturu te konačna svojstva gotovog proizvoda. Karakterizacija praha se provodi prije nego što se definiraju parametri koji se odnose na tehnološki postupak dobivanja gotovoga sinteriranog proizvoda. Karakterizacija praha obuhvaća određivanje svojstava kao što su [10]:

- kemijska svojstva, npr. sastav i čistoća
- fizikalna svojstva, npr. dimenzije i oblik čestica
- metalurška svojstva, npr. nasipna gustoća, stlačivost i brzina tečenja.

Navedena svojstva utječu i na ponašanje praha tijekom kompaktiranja i sinteriranja, te na sastav, strukturu i svojstva sinteriranog materijala [8].

##### **4.1. Uzimanje uzorka**

Uzorkovanje praha za analizu prvi je korak pri karakterizaciji prahova i pomaže umanjivanju eventualnih pogrešaka koje se mogu pri tome pojaviti. Uzimanje uzorka nekog praha za analizu može imati određene izazove. Primjerice, proizvodnja praha u nekim slučajevima može biti u tonama, dok se masa uzorka za analizu mjeri u kilogramima ili gramima kod suvremenih uređaja. Navedeno upućuje na to da se pogreška uzorkovanja može minimizirati povećanjem mase uzorka.

Dodatno, pogreške kod uzorkovanja mogu se izbjeći ili barem umanjiti koristeći određena osnovna pravila. Za početak, uzorke je potrebno izdvojiti odmah nakon dobivanja praha, umjesto nakon dužeg vremena. Protekom vremena od dobivanja praha povećava se vjerojatnost da će se



dobivene čestice praha kontaminirati kisikom, što je važno izbjeći jer bi moglo iskriviti finalan rezultat. Nadalje, uzorke treba uzimati s više mjesta kako bismo bili sigurni da su karakteristike praha u cijeloj smjesi jednake ili barem približno jednake. Dodatno, karakterizaciju praha ispravno je raditi samo za disperzne prahove kojima čestice nisu aglomerirane. To je još dodatno važno kod sitnih čestica metala ili legura ispod 100  $\mu\text{m}$ , jer one ne pokazuju tendenciju sljepljivanja [1,3].

#### 4.2. Određivanje oblika čestica, specifične površine, međustatičnog trenja

Moguće je koristiti različite metode za analizu veličine čestica. One su primjenjive na prahovima, gelovima, suspenzijama, aerosolima itd. Metode analize veličine čestica bitne za metalurgiju praha mogu se podijeliti na sljedeći način:

- brojačke
  - direktne, npr. Coulterova metoda
  - indirektne, npr. mikroskopija
- sedimentacijske, koje koriste brzinu slobodnog pada čestica u gravitacijskom ili centrifugalnom polju
- separacijske (analiza pomoću sita)
- metode s raspršenjem svjetla i
- difrakcijske metode.

Kada analiziramo individualne čestice potrebno je razdvojiti karakteristike koje se tiču samog materijala od onih koje su vezane za način proizvodnje. Osnovne karakteristike metalnog materijala su: kristalna struktura, teorijska gustoća, temperatura taljenja, plastičnost, elastičnost. Karakteristike vezane za način proizvodnje prahova su:

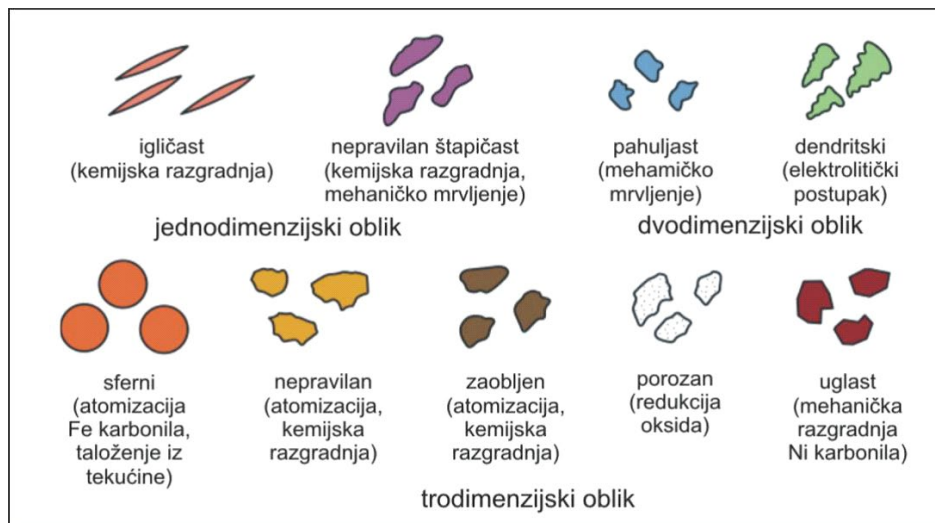
- oblik čestica,
- veličina čestica,
- poroznost čestica,
- stanje površine,
- mikrostruktura,
- čistoća,
- sadržaj plina u česticama,
- količina oksida na površini,
- vrsta i količina defekata,
- reaktivnost itd. [1,3].

##### 4.2.1. Oblik čestice praha

Oblik i veličina praha predstavljaju osnovna fizikalna svojstva čestice praha. Oblik i veličina čestica praha utječu na parametre tehnološkog postupka dobivanja, kao što su: brzina tečenja, nasipna gustoća, stlačivost i mogućnost sinteriranja. Dvije su metode koje se koriste za opisivanje i definiranje oblika čestica praha:

- analiza dimenzija čestica praha
- analiza presjeka (specifične) površine čestica praha.

Konačna svojstva sinteriranog materijala uvelike ovise o obliku čestica praha. Postoje različiti oblici čestice praha, a do razlika dolazi ovisno o sirovini i načinu na koji dobivamo prah. Imamo tri osnovne skupine odnosno kategorizacije sukladno normi ISO 3252 – jednodimenzijskog, dvodimenzijskog i trodimenzijskog oblika [8,13]. Kategorizacija čestica praha u skupine i metode dobivanja istih prikazano je na slici 4.1.



Slika 4.1. Oblici čestica praha i metode njihovog dobivanja [13]

#### 4.2.2. Veličina čestice praha

Bitna karakteristika kod veličine čestica praha je da čestice praha ili smjesa prahova ima ujednačenu veličinu. Postizanjem ujednačene veličine čestice prahova povećavamo mogućnost dobivanja ujednačene smjese, što je izuzetno važno pri miješanju prahova.

Dimenzija veličine čestica prahova je ključna kada želimo izmjeriti veličinu čestice praha. Radi lakšeg mjerenja veličine čestice praha uređaji kojima se određuje veličina čestice praha mora koristiti geometrijske parametre sfernog ili pravokutnog oblika [1,3].

Pri analizi veličine čestica koriste se geometrijske vrijednosti, kao što su:

- površina
- projektirana površina
- maksimalna dimenzija
- minimalna površina poprečnog presjeka
- volumen.

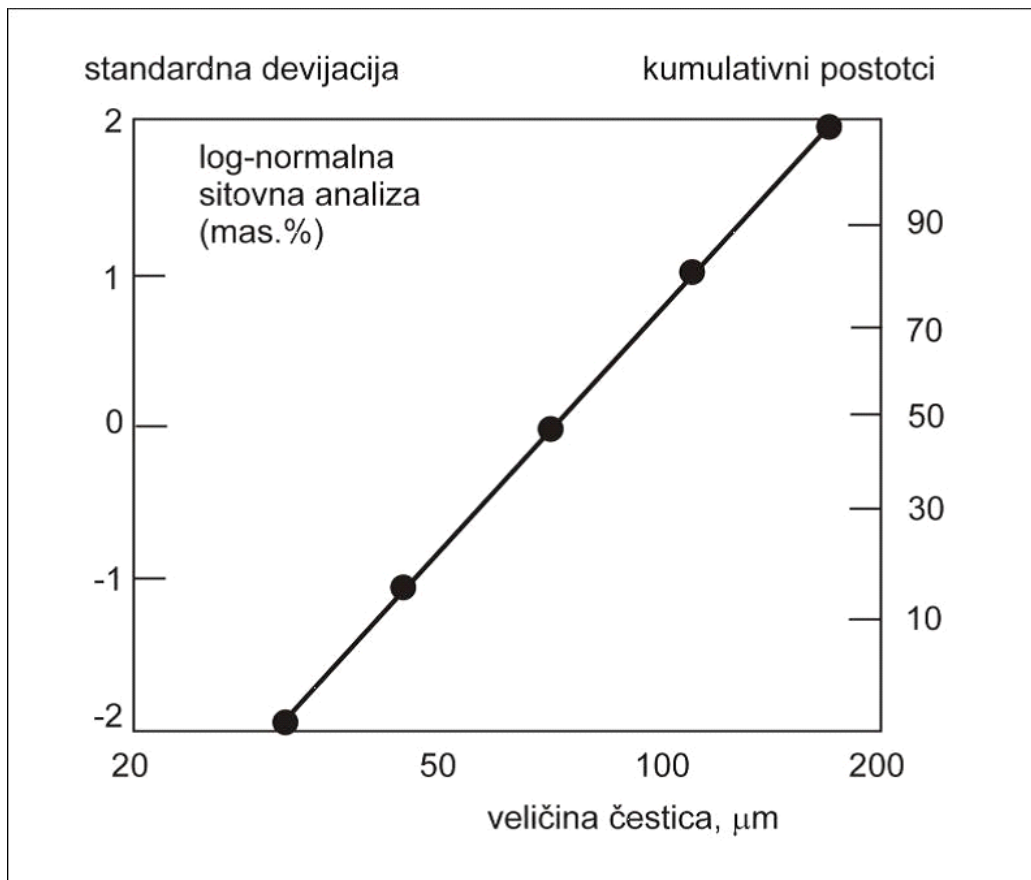
Općenito teško je izmjeriti veličinu čestice jer ovisi o obliku, a što je oblik složeniji i broj mjerenja raste.

### 4.2.3. Raspodjela veličine čestica

Za sfere ili kocke jednake veličine jednostavno je jednim mjerenjem dobiti podatak o karakteristikama veličine čestice. Međutim, pojedinačne čestice praktičnih prahova obično se razlikuju u obliku i dimenzijama.

Kako bi se izračunala statistička raspodjele veličine čestica, ključno je da uzorak praha bude statistički reprezentativan.

Raspodjela veličine čestica praha obično se prikazuje u log-normal skali, što je prikazano na slici 4.2. Pritom, za analizu se koristi neprosijani prah [1,3].



Slika 4.2. Primjer log-normal raspodjele veličine čestica [3]

Za određivanje veličine i raspodjele veličine čestica koristi se veći broj tehnika:

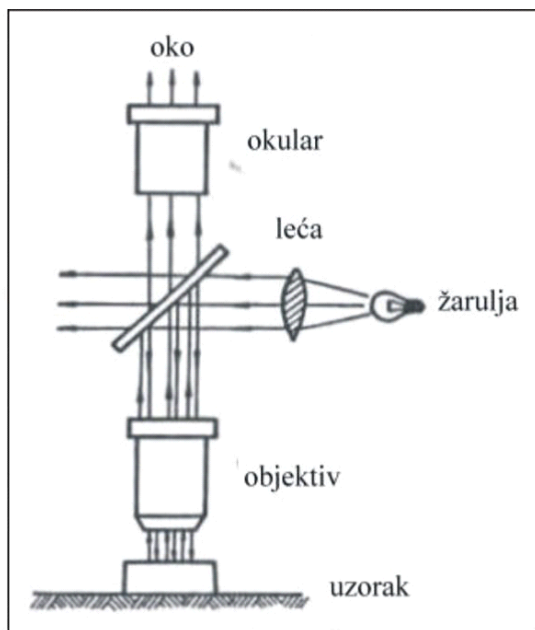
- mikroskopska analiza,
- analiza pomoću sita, tzv. sitovna analiza,
- sedimentacijska analiza,
- kvalitativna analiza praha pomoću difrakcije rendgenskih zraka,
- električna provodljivost fluida,
- raspršenje svjetlosti itd.[3]

### 4.2.3.1. Mikroskopska analiza

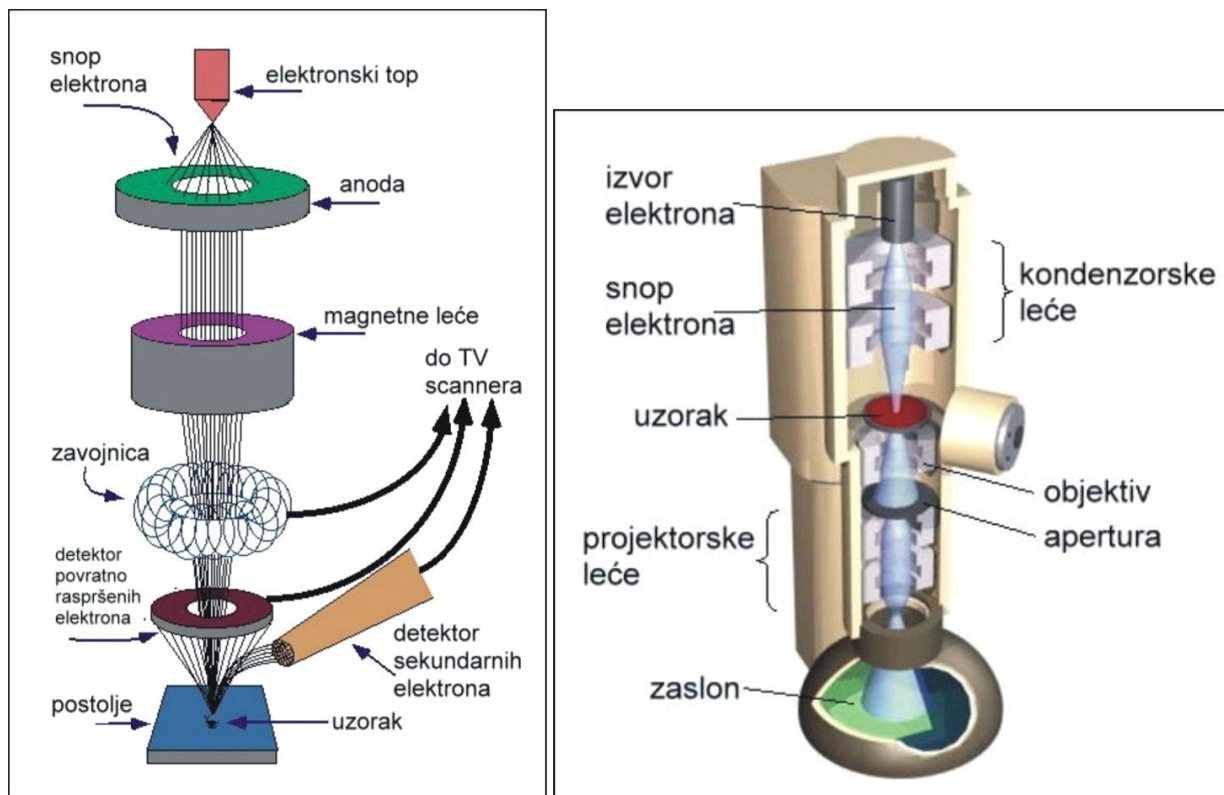
Metoda promatranja i mjerenja svake individualne čestice pomoću mikroskopa naziva se mikroskopija. Osim informacije o veličini čestice, mikroskopija pruža i druge informacije kao što su oblik čestice i stanje aglomeracije. Budući da se mikroskopska mjerenja provode na jako malim količinama uzoraka, njihov nedostatak je upitna reprezentativnost uzorka te mogućnost da uzorkovanje dovede do aglomeracije [1].

Jedna od osnovnih karakteristika mikroskopije je brzo određivanje veličine čestica. Za mikroskopsku analizu karakteristika čestica koriste se:

- svjetlosni mikroskop (SM, slika 4.3.),
- skenirajući elektronski mikroskop (SEM, slika 4.4.a) i
- transmisijski elektronski mikroskop (TEM, slika 4.4b.).



Slika 4.3. Shema rada svjetlosnog mikroskopa [3]



a) SEM

b) TEM

Slika 4.4. Shema rada a) skenirajućeg (SEM) i b) transmisijskog (TEM) elektronskog mikroskopa [5,14]

Vrsta mikroskopa koju odabiremo za analizu ovisi o veličini čestica. Ipak, SEM se pokazao najefikasnijim iz nekoliko razloga:

- zbog veličine polja koje se može obuhvatiti za analizu,
- jer se može kombinirati s kvalitativnom rentgenskom analizom praha,
- zbog određivanja sastava faza u čestici, kao i
- zbog korištenja mnogo većeg povećanja pri analizi (maksimalno povećanje kod SM je 1000x, a kod SEM može biti i do 1 000 000x).

Pomoću spomenutog instrumenta može se odrediti promjer, dužina, visina ili površina čestica, a često i njihova raspodjela. Svjetlosnim mikroskopom može se odrediti veličina čestica do 0,8  $\mu\text{m}$ .

Najčešća metoda elektronske mikroskopije je analiza slike. Njome se zaključuje o obliku i razdiobi veličine čestica. To je vrlo precizna kvantitativna metoda. S druge strane, karakterizacija oblika je po svojoj prirodi kvalitativna metoda. Ona se temelji na primjeni visokokvalitetnih elektronskih mikroskopa – skenirajućega elektronskog mikroskopa, SEM; transmisijskoga elektronskog mikroskopa, TEM, ili skenirajućega elektronskog mikroskopa s emisijom polja, FESEM (engl. Field Emission Scanning Electron Microscope). Skenirajući elektronski mikroskop

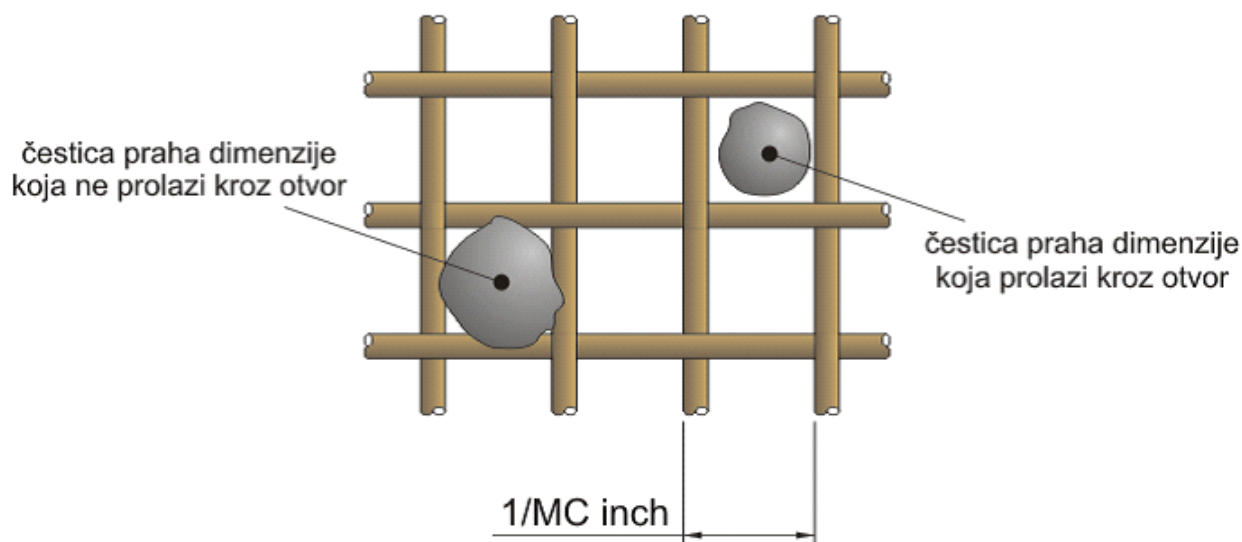
pogodan je za analizu čestica praha u rasponu od 0,1  $\mu\text{m}$  do 1 mm. Čestice manje od 0,1  $\mu\text{m}$  obično imaju premalen kontrast s površinom na kojoj se nalaze pa je za analizu takvih čestica preporučena uporaba FESEM ili TEM [1,3,13].

#### 4.2.3.2. Analiza pomoću sita

Čestice praha iste šarže koje su dobivene istim postupkom, često ipak prilikom karakterizacije čestica praha manifestiraju pojavu raznolikosti dimenzija. Stoga je osim analize oblika nužno odrediti i raspodjelu veličine čestica. Jedino na taj način karakterizacija može biti potpuna. Postoji cijeli niz tehnika kojima se određuje veličine čestica, no tehnološki najprihvatljivija i najčešća metoda jest sijanje (engl. sieving).

Sijanje kao analiza jedna je od najjednostavnijih ali i najviše korištenih metoda za analizu veličine čestice. Njome se mogu odrediti veličine u rasponu od 20  $\mu\text{m}$  – 125 mm upotrebom standardnih žičanih sita [1,13].

Standardna žičana sita karakterizira „Broj mesh-a“, MC (en. mesh count – broj otvora) koji opisuje broj otvora sita po inchu (1 inch = 25,4 mm). Što je veći MC to su sitniji otvori sita i kroz njih će propadati sitnije čestice praha [1,15]. Mesh predstavlja vrijednost kvadratne rešetke od žice, a veličina mesha je određena brojem žica po jedinici dužine. Pri određivanju dimenzija i razdiobe čestica, prah se prosijava kroz seriju sita različitih dimenzijama kvadratnih otvora (slika 4.5.).



Slika 4.5. Čestice praha i sito za sortiranje [15]

Prosijavanje je tehnološki najbolja metoda, odnosno ona tehnološki najviše zadovoljava svoju svrhu. Referentna točka je 75  $\mu\text{m}$  što odgovara žičanom situ s promjerom otvora od 200 mesha. Razlikujemo suho prosijavanje, koje se koristi za relativno krupne, nekohezivne prahove, i mokro prosijavanje, koje se koristi za fine i kohezivne prahove. Prosijavanje može biti ručno ili automatsko [1,3,8]

### 4.3. Kemijska svojstva praha

Kemijski sastav praha izrazito je važan jer može utjecati na svojstva konačnog proizvoda kao i na ponašanje praha tijekom kompaktiranja i sinteriranja. Znamo da tijekom sinteriranja može doći do kemijskih reakcija između kompaktiranog komada i atmosfere u peći. Vrsta i produkti kemijskih reakcija ovisit će o kemijskom sastavu praha. A kemijski sastav praha utjecat će na parametre sinteriranja poput izbora temperature i izbora vrste atmosfere, ali utjecat će i na svojstva gotovog sinteriranog materijala.

Kemijska analiza provodi se kako bi odredili udio nečistoća (metalnih i nemetalnih) koje mogu biti prisutne u prahu. Nečistoće mogu biti prisutne u elementarnom stanju ili kao spojevi. Postupak kojim smo dobili prah može povećati ili smanjiti nečistoće u prahu, odnosno, određuje čistoću praha. Analiza kemijskog sastava uključuje procjenu, tj. određivanje nečistoća plinova, kao što su kisik, vodik, sumpor, zatim dušik, ali i ostalih netopljivih elementa npr. Si [8,13]. Postoje mnoge metode analize kemijskog sastava praha.

Uobičajeno je da se prahovi kod kemijske analize dijele u tri skupine:

- elementarni,
- miješani i
- predlegirani prahovi.

Kod sve tri vrste prahova koriste se odgovarajuće tehnike kemijske analize:

- emisijska spektroskopija,
- atomska apsorpcija,
- difrakcija rentgenskih zraka,
- neutronska aktivacijska analiza,
- termogravimetrijska analiza.

Izrazito je važno da prahovi budu što je moguće više čisti, jer dimenzija čistoće izravno utječe na svojstva finalnog proizvoda kao što su: čvrstoća, duktilnost, žilavost i otpornost na lom. Čistoća prahova uvelike ovisi o načinu na koji je prah dobiven, jer se pokazalo da nečistoće u prahu svoje porijeklo vuku od materijala uređaja koji je služio za dobivanje praha.

Prisustvo oksida stvara veliki problem prilikom dobivanja prahova, jer se određeni postotak kisika u česticama ne može izbjeći niti kod elementarnih, niti kod predlegiranih prahova [3].

## 5. KOMPAKTIRANJE PRAHA I POSTUPCI KONSOLIDACIJE

Postupak kompaktiranja praha ostvaruje se primjenom visokog tlaka, gdje taj visoki tlak tlači smjesu prahova u oblik kalupa i ima za zadaću povezivnje čestica praha u željenu formu. Primjenom visokog tlaka dolazi do deformacije čestica praha i uklanjanja poroziteta. Konstrukcija samog kalupa u ovome postupku jako je bitna jer će rezultirati željenom čvrstoćom sirovca (otpreška) i točnošću dimenzija. Kada govorimo o točnosti dimenzija kod postupka kompaktiranja glavni problem je nehomogena gustoća materijala, jer u konačnici dovodi do razlika u dimenzijama

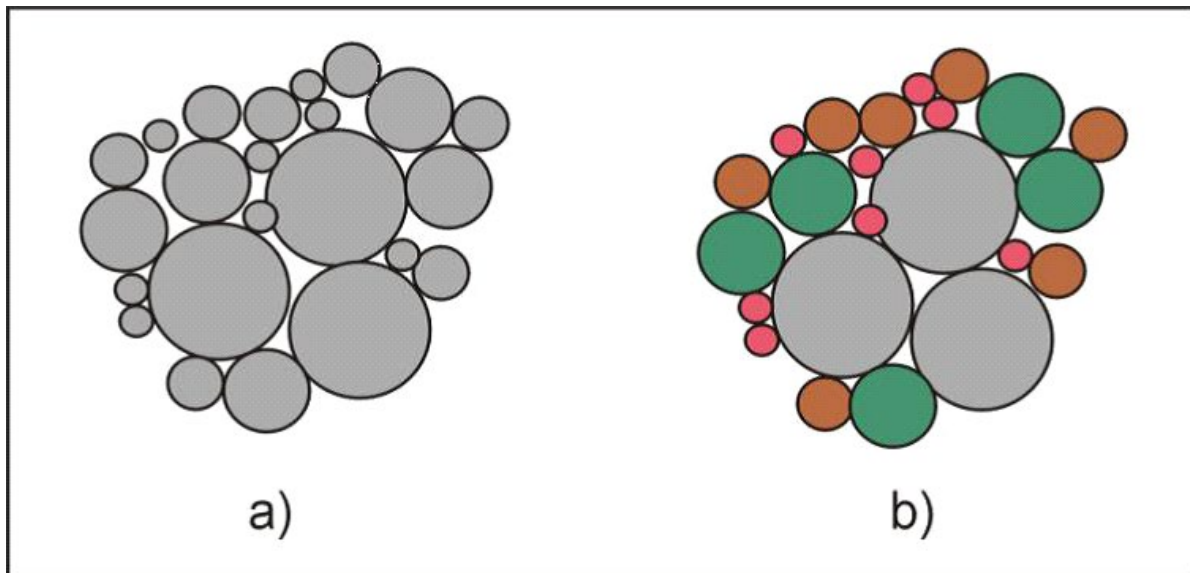
gotovog sinteriranog dijela. Razlog navedenog leži u tome da se prahovi pod tlakom ne ponašaju kao tekućine i posljedica toga je nejednolik prijenos naprežanja kroz masu čestica praha.

Osnovni ciljevi postupka kompaktiranja praha jesu :

- konsolidacija praha u željeni oblik
- postizanje željenih konačnih dimenzija
- postizanje željenog stupnja i vrste poroziteta
- postizanje zadovoljavajuće čvrstoće za daljnje rukovanje [8].

### 5.1. Miješanje prahova

Miješanje je tehnika kojom se postiže homogena masa praha. Razlikujemo miješanje (engl. blending) (slika 5.1a) i umiješavanje (engl. mixing) prahova (slika 5.1b). [3,16]



Slika 5.1. Miješanje i umiješavanje prahova [16]

Slika 5.1. prikazuje razliku između miješanja i umiješavanja prahova. Razlika je u tome što se postupkom miješanja, miješa prah istog kemijskog sastava a veličina čestica je različita. Dok umiješavanje dopušta umiješavanje prahova različitog kemijskog sastava i različite veličine čestice prahova [15].

Osnovni cilj tehnike miješanja je postizanje homogene mikrostrukture praha u čvrstom stanju, odnosno postizanje jednolikosti gustoće od vrha do dna kompakta bez naknadnog smanjenja veličine čestice polaznog praha. To se može ostvariti dodatkom lubrikanata koji se dodaju da bi se smanjilo trenje između mase praha i površine alata s kojom prah dolazi u dodir pri kompaktiranju. Lubrikanti mogu biti u tekućem stanju, kao što su ulja i masti, ili u čvrstom stanju, kao što su grafitni prahovi. Najčešće se kao lubrikanti koriste: stearinska kiselina, stearin, metalni stearati, posebno cinkov stearat, a sve više i organski viskozni spojevi. Povoljan utjecaj lubrikanata na procese prešanja i sinteriranja odražava se i u svrhu sprječavanja oksidacije praha, održavanja



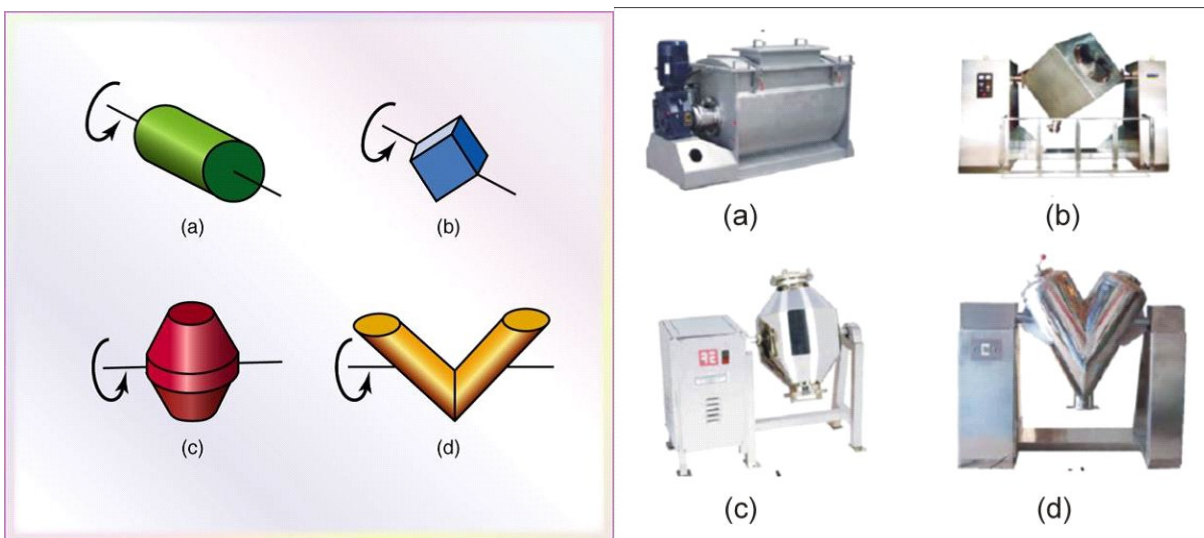
ravnomjerne gustoće i tečenja praha, definiranih promjera dimenzija tijekom sinteriranja, te maksimalnih i konzistentnih mehaničkih svojstava gotovog proizvoda. Zbog svega navedenog neophodno je osigurati optimalnu količinu, sastav i strukturu lubrikanata.

Postupak miješanja prethodi postupku kompaktiranja, osim ukoliko se kompaktira samo jedna vrsta praha onda postupak miješanja nije potreban. Dva su tipa miješanja mokro ili suho. Mokrim miješanjem postižu se mješavine finih i jednoličnih čestica praha, a kao tekući mediji upotrebljavaju se: alkohol, aceton, benzen ili destilirana voda [13].

Općenito, postoji nekoliko razloga iz kojih je potrebno provesti postupak miješanja prahova. Ti razlozi su sljedeći:

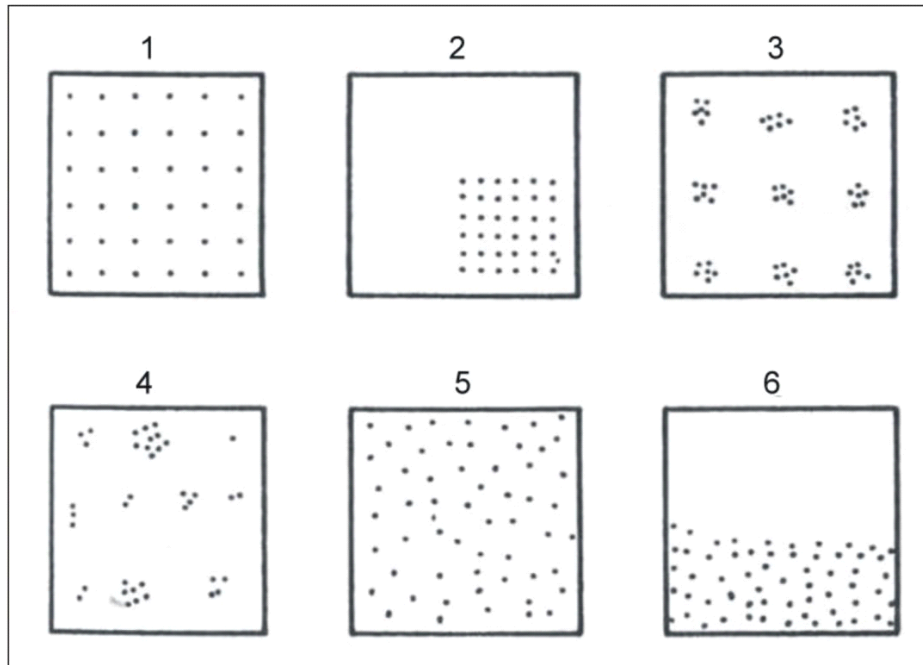
- pripremanje pogodne raspodjele veličine čestica,
- sjedinjavanje prahova iz kojih će tijekom sinteriranja nastati nove legure,
- dodavanje sredstva za podmazivanje pri kompaktiranju i
- pripremanje vezivnog sredstva potrebnog za oblikovanje prahova.

Proces miješanja prahova metala i legura provodi se u miješalicama (mikserima) koji mogu biti različitih oblika, a prikazuje ih slika 5.2.



a) horizontalni rotirajući cilindar, b) rotirajuća kocka, c) dupli konus, d) V-miješalica  
Slika 5.2. Različiti oblici miješalica koje se koriste u procesu suhog miješanja prahova [17]

Suho miješanje prahova ovisi o vrsti i obliku miješalice i na temelju toga kretanje čestica praha može biti: difuzijom, konvekcijom i smicanjem. Raspored čestica kod suhog miješanja praha može biti različit (slika 5.3.) i ovisi o vođenju procesa.



Slika 5.3. Različita raspodjela čestica u procesu suhog miješanja prahova [3]

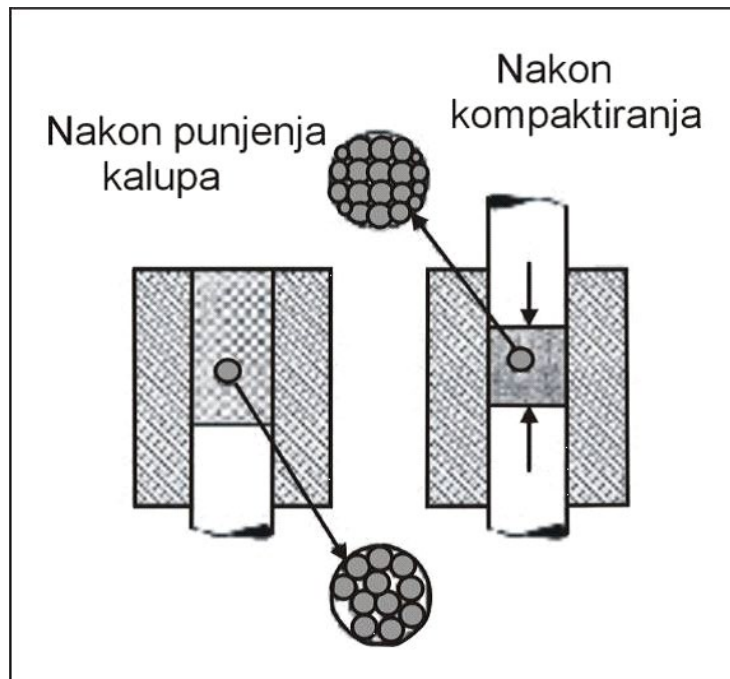
Temeljem slike 5.3. uočavamo da je raspored praha, odnosno postignuta homogenost praha najbolja u slučaju 1 i 5. Slučaj 1 prikazuje raspodjelu praha koja je teorijski najhomogenija, jer je svaka čestica praha u kontaktu sa susjednom česticom.

U procesu miješanja prahova važne su mnoge varijable. To su:

- vrsta, volumen i geometrija mješalice (miksera),
- materijal od kojeg je izrađena konstrukcija mješalice, ali i obložena njena površina,
- volumen praha u mješalici prije i nakon miješanja,
- volumenski omjer komponenata praha,
- volumenski omjer mješalice prema prahu,
- karakteristike komponenata praha,
- vrsta, mjesto i broj punjenja i pražnjenja uređaja,
- brzina rotacije mješalice,
- vrijeme i temperatura miješanja,
- medij za miješanje (plinovi ili tekućina),
- vlažnost, ako se miješanje odvija na zraku [8].

## 5.2. Konvencionalno kompaktiranje

Uz primjenu vanjskoga tlaka procesom kompaktiranja praha dobivamo proizvode s visokim vrijednostima gustoće. Kada govorimo o gustoći težimo postizanju velike zelene gustoće jer rezultiraju boljom čvrstoćom i manjim promjenama dimenzija tijekom sinteriranja. Postizanje željenih svojstava ovisi o tome dali smo postigli punu gustoću koja se kontrolira rasporedom čestica nakon punjenja kalupa prahom (slika 5.4.) [1,3].



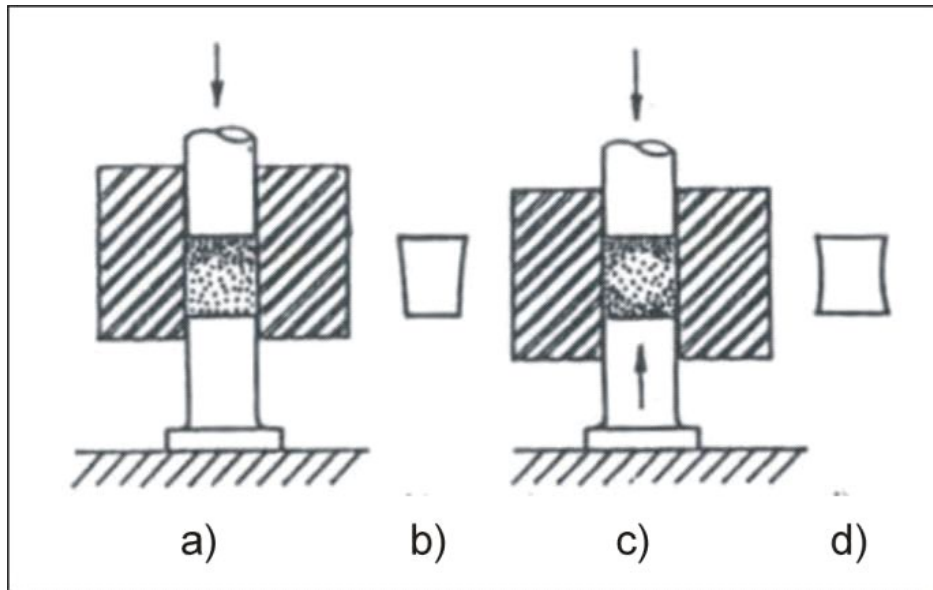
Slika 5.4. Zgušnjavanje tijekom kompaktiranja promjenama u rasporedu čestica i obliku [1]

Zgušnjavanjem se želi postići gusto pakiranje, a ono je jedino moguće promjenom rasporeda čestica pazeći da ne dođe do promjene njihovog oblika. Da bi došlo do daljnjeg zgušnjavanja neophodna je promjena oblika plastičnom deformacijom ili fragmentacijom čestica.

Glavni zadaci kompaktiranja prahova su sljedeći:

- konsolidirati prah u željeni oblik,
- omogućiti željene konačne dimenzije pri čemu treba uzeti u obzir promjene dimenzija do kojih dolazi tijekom sinteriranja,
- omogućiti željeni stupanj i vrstu poroznosti,
- omogućiti odgovarajuću čvrstoću komada [1,8].

Konvencionalno kompaktiranje spada u postupke konsolidacije prahova. Kompaktiranje se ostvaruje djelovanjem vanjskoga tlaka pomoću sporog kretanja žiga i ono može biti jednostrano ili dvostrano kompaktiranje što prikazuje slika 5.5.



a) jednostrano kompaktiranje, b) otpresak poslije jednostranog kompaktiranja,  
 c) dvostrano kompaktiranje, d) otpresak poslije dvostranog kompaktiranja (i sinteriranja)

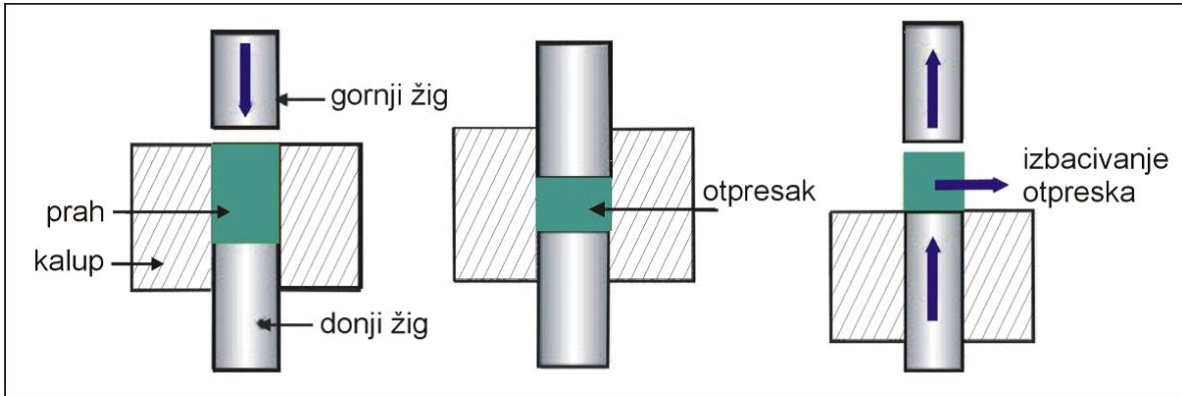
Slika 5.5. Shematski prikaz konvencionalnog kompaktiranja [3]

Kao materijal za kalup obično se koristi alatni čelik ili tvrdi metali, ako dođe do problema tzv. hladnog zavarivanja koristimo sredstvo za podmazivanje radi lakšeg izbijanja kompakta iz kalupa.

Kao nedostatak jednostranog kompaktiranja pokazala se nehomogena raspodjela gustoće, dok dvostrano kompaktiranje ima prednost jer se postiže homogenija raspodjela gustoće. Stoga se metoda jednostranog kompaktiranja koristi kod proizvodnje sinteriranih dijelova male visine, a metoda dvostranog kompaktiranja koristi se kod proizvodnje sinteriranih dijelova veće visine.

Jedan ciklus konvencionalnog kompaktiranja sastoji se od sljedećih etapa, koje su prikazane na slici 5.6.:

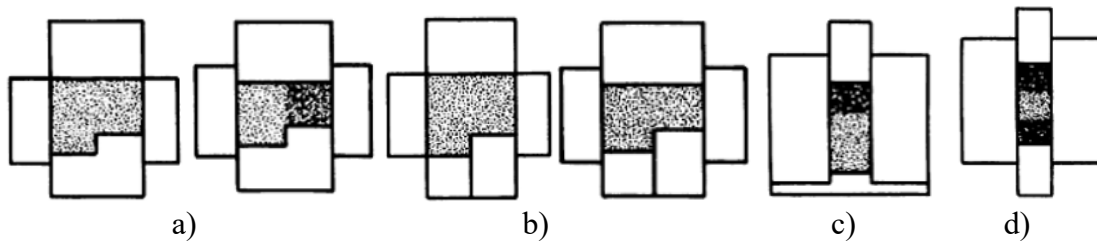
- popunjavanje kalupa česticama praha,
- prešanje odnosno primjena pritiska putem žiga
- rasterećenje povlačenjem žiga i
- izbacivanje zelenog komada odnosno otpreska [3].



Slika 5.6. Shematski prikaz postupka jednoosnoga kompaktiranja u kalupu [13]

Kod postupaka jednoosnog kompaktiranja pritisak na čestice praha ostvaruje se djelovanjem jednoga žiga koji se kreće po jednoj osi tj. u vertikalnom smjeru. Postupkom jednoosnog kompaktiranja praha mogu se kompaktirati dijelovi različitih debljina, budući da prah teče u jednome smjeru ali dobivamo različite vrijednosti zelene gustoće takvog kompakta. Da bi dobili jednoličnu gustoću dijelova različite debljine primjenjujemo postupak dvostranog kompaktiranja.

Iz navedenoga se može zaključiti da se razlike u gustoći kompaktiranih dijelova mogu smanjiti upotrebom gornjeg i donjeg žiga. Gustoća kompaktiranih dijelova primjenom različitih žigova prikazana je na (slici 5.7.) [4].



a) jedan donji žig b) dva donja žiga c) jedan gornji žig d) dva žiga; gornji i donji

Slika 5.7. Gustoća kompaktiranih komada [4]

Postupke kompaktiranja u kalupu možemo podijeliti na postupke hladnog kompaktiranja i postupke toplog kompaktiranja.

## 6. SINTERIRANJE

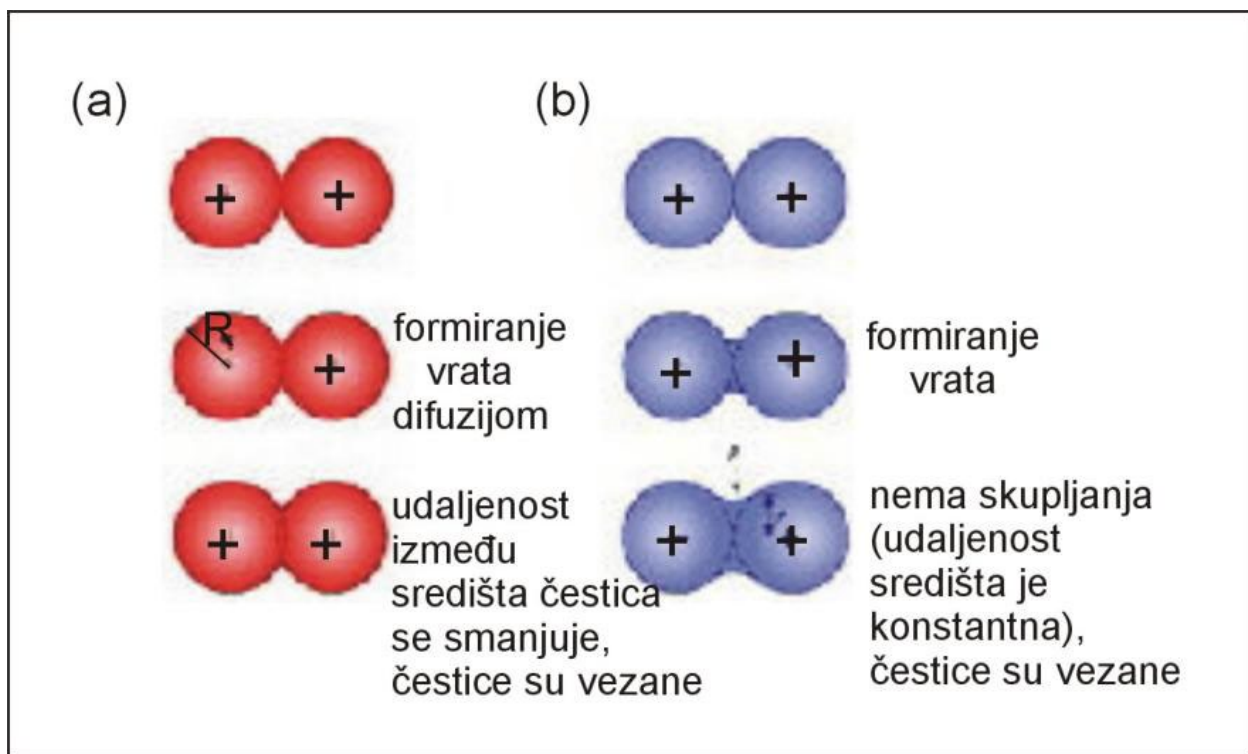
Sinteriranje je zadnja faza u procesu izrade gotovo sinteriranog materijala i najvažniji je korak u dobivanju gotovog materijala. Odvija se u kontroliranim uvjetima temperature i vremena konsolidacijom praha u svrhu postizanja željenih svojstava. Također sinteriranje možemo okarakterizirati kao toplinsku obradu praha (metalnog ili keramičkog) ili kompakta gdje temperatura taljenja treba biti niža od temperature taljenja glavnog konstituenta s ciljem

povezivanja čestica i poboljšanja čvrstoće. Kada sinteriramo kompakirani komad odnosno kompakt tada se zagrijavanje provodi u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi argona ili vodika.

Proces sinteriranja ostvaruje se kretanjem atoma tj. njihovim srašćivanjem pri dovoljno visokoj temperaturi. Kada smo postigli dovoljno visoku temperaturu između atoma čestica praha dolazi do ubrzanih difuzijskih procesa koji uzrokuju međusobno povezivanje čestica i nastanak čvrstog komada. Proces sinteriranja vrlo je složen i tijekom postupka dolazi do nekoliko promjena kao što su : skupljanja, zgušnjavanja, nastanka čvrste otopine i nastanka konačne mikrostrukture. Na nastanak konačne mikrostrukture proizvoda utječe puno čimbenika, među kojima su najznačajniji: atmosfera, temperatura i vrijeme sinteriranja, brzina zagrijavanja i hlađenja, te nečistoće. Postupkom sinteriranja smanjuje se udio pora, postižu gotovo teorijske gustoće i željena svojstva [1,3,4,10,18].

Postupak sinteriranja se može podijeliti na dva tipa (slika 6.1):

- a) sinteriranje u čvrstom stanju (engl. solid state sintering),
- b) sinteriranje u prisustvu tekuće faze (engl. liquid phase sintering).



(a) u čvrstoj fazi      (b) u prisustvu tekuće faze

Slika 6.1. Shematski prikaz dva tipa sinteriranja metalnog praha [17]

Zbog niskih troškova proizvodnje i velike produktivnosti, postupak sinteriranja u prisustvu tekuće faze se najviše upotrebljava [5,19].

## 6.1. Sinteriranje u prisustvu tekuće faze

Najrašireniji je postupak sinteriranja je sinteriranje u prisustvu tekuće faze i to zahvaljujući osnovnim karakteristikama koje su sljedeće:

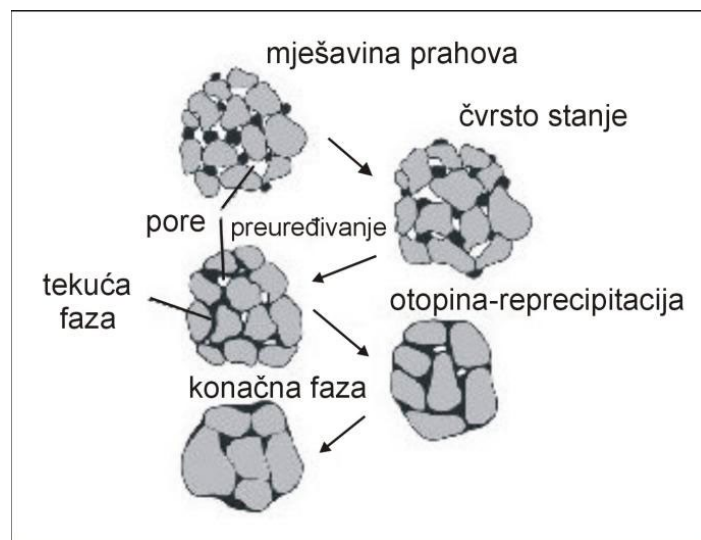
- brzo sinteriranje koje je posljedica ubrzane difuzije atoma u prisutnosti tekuće faze, a koja je odgovorna za prijenos materijala,
- potpuno zgušnjavanje bez primjene vanjskog tlaka.

Dakle, važna karakteristika sinteriranja u prisustvu tekuće faze jest nastanak tekuće faze koja omogućava veće brzine zgušnjavanja i snižene temperature sinteriranja. Postoje dva oblika sinteriranja u prisustvu tekuće faze:

1. tekuća faza nastaje zagrijavanjem mješavine prahova i prisutna je tijekom cijelog visoko temperaturnog dijela postupka sinteriranja; primjenjuje se za W-Ni-Fe i WCCo sustave,
2. tekuća faza nastaje djelomičnim taljenjem predlegiranih prahova zagrijavanjem iznad solidus temperature; primjenjuje se uglavnom kod alatnih čelika, nehrđajućih čelika i superlegura [4].

Zgušnjavanje tijekom sinteriranja u prisustvu tekuće faze odvija se u tri faze (slika 6.2.) [4]:

- preuređivanje (*engl. rearrangement*),
- otopina – reprecipitacija,
- konačna faza.



Slika 6.2. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [13]

Prva faza zgušnjavanja nakon nastanka tekuće faze je preuređivanje koje može biti primarno i sekundarno. Kod primarnog preuređenja kapilarne sile svojim djelovanjem odvlače tekuću fazu u pore i vrat između čestica praha odmah po nastanku tekuće faze. Takvo djelovanje kapilarnih sila na čestice ostvaruje brže stezanje. Sekundarno preuređenje posljedica je djelovanja

tekuće faze. Daljnje zgušnjavanje odvija se preraspodjelom malih i velikih čestica. Tijekom ove faze dolazi do uklanjanja pora viskoznom strujanjem. Brzina zgušnjavanja, kao posljedica preuređivanja, ovisi o pokretljivosti čvrstih čestica i na nju utječe mnogo čimbenika, na primjer:

- hrapavost površine,
- veličina, oblik i raspodjela čestica praha,
- čvrste veze između čestica nastalih tijekom kompaktiranja.

Stupanj zgušnjavanja tijekom ove faze ovisi o količini taline, veličini čestica i topivosti krutine u talini.

Faza otopina - reprecipitacija djeluje paralelno s preuređivanjem i postaje dominantna tek tijekom druge faze sinteriranja. U fazi preuređenja nema dovoljno tekuće faze za popunjavanje svih pora. Zbog toga se reprecipitacijom otopine ili prijenosom mase ostvaruje dodatno zgušnjavanje tijekom kojeg dolazi do promjene oblika čestica praha i raspodjele veličine čestica, a to u konačnici rezultira većim gustoćama. Boljim slaganjem zrna i mijenjanjem oblika tekućoj fazi se omogućuje popunjavanje preostalih pora. Daljnje zgušnjavanje se javlja kao posljedica približavanja zrna. Rezultat zgušnjavanja i eliminacije pora jest smanjenje energije koja povećava specifičnu površinu između krute faze i taline. U ovoj fazi dolazi do rasta zrna kao posljedice otapanja malih zrna i reprecipitacije u veća zrna. Ova pojava naziva se Ostwaldov efekt ili srašćivanje zrna.

Konačnu fazu sinteriranja opisuje vrlo sporo zgušnjavanje kao posljedica formiranja čvrste strukture. Tijekom ove faze nastavlja se daljnje preuređivanje. U ovoj fazi još ima zaostalih pora koje se povećavaju ako se u njima nalazi zaostali zrak. Nemogućnost otapanja zaostalog zraka u materijalu za posljedicu ima onemogućavanje zgušnjavanja. U slučaju da je zrak topljiv u matrici, velike pore rastu na račun malih mehanizmom srašćivanja. Osim promjena pora, u posljednjoj fazi javlja se i sinteriranje u čvrstom stanju difuzijom i to kao posljedica kontakta između zrna.

Postupak sinteriranja u prisustvu tekuće faze ima određene prednosti. To su:

- poboljšana kinetika do koje dolazi kao posljedica nastanka tekuće faze,
- niže temperature sinteriranja koje su posljedica aditiva,
- niže temperature tališta od osnovnog materijala i inhibitora rasta zrna,
- brže zgušnjavanje kao posljedica kapilarne privlačnosti,
- brža atomska difuzija u usporedbi sa sinteriranjem u čvrstoj fazi,
- smanjenje trenja između čestica praha što dovodi do brže reorganizacije čestica,
- tekuća faza rezultira boljim tečenjem i slaganjem čestica.

Međutim, postoje i određeni nedostaci ovog postupka, kao što su:

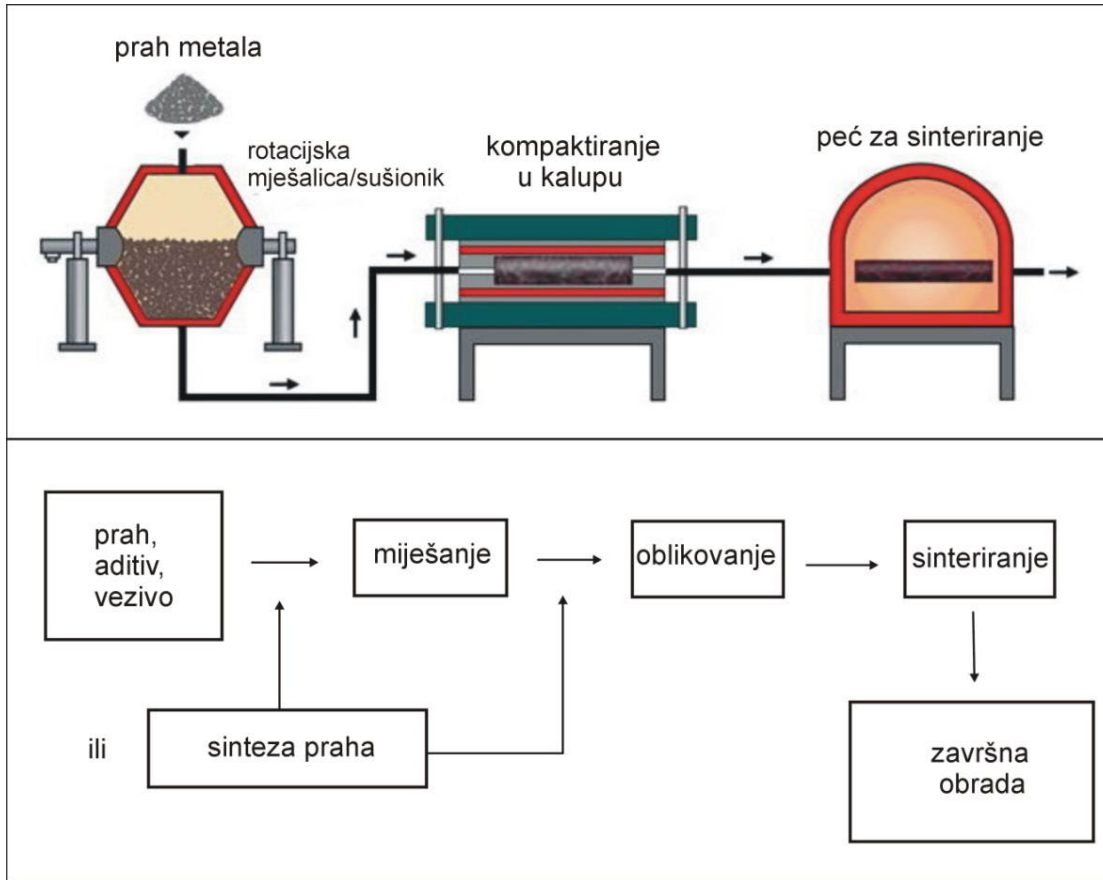
- zbog tekuće faze prisutne na granicama zrna visoko temperaturna svojstva sinteriranog materijala se snižavaju,
- ubrzano gibanje može dovesti do rasta zrna,
- mogućnost segregacije granica zrna može štetno djelovati na svojstva pužanja,
- teže je kontrolirati mikrostrukture kao posljedica rasta zrna,



- stezanje je također više, iako je moguće da do njega niti ne dođe tijekom postupka sinteriranja,
- zajtjjeva se stroga kontrola postupka [4,20].

Zaključno, tijekom procesa sinteriranja u prisustvu tekuće faze na temperaturi sinteriranja, uz čvrstu fazu, koegzistira i tekuća, koja ubrzava stvaranje kontakata između čestica praha. Karakteristika ovog procesa je smanjenje ukupne površine i povećanje čvrstoće kompakta.

Na slici 6.3. prikazan je tijek proizvodnje sinteriranih dijelova [19].



Slika 6.3. Tijek proizvodnje sinteriranih dijelova [5,19]

Na proces sinteriranja utječu brojni čimbenici. Najvažniji su: temperatura, vrijeme i atmosfera u peći. Povećanjem temperature sinteriranja značajno se povećava brzina i opseg svih promjena do kojih dolazi tijekom sinteriranja. Utjecaj vremena je mali u odnosu na temperaturu, unatoč tome što se stupanj sinteriranja povećava s vremenom. Smanjenje pokretačke sile s vremenom pri bilo kojoj temperaturi jedan je od razloga zašto je sinteriranjem teško u potpunosti eliminirati porozitet. Stoga je za postizanje željenih svojstava sinteriranih dijelova potrebno primijeniti optimalnu kombinaciju vremena sinteriranja i temperature. Međutim, treba naglasiti da se s povišenjem temperature povećavaju i troškovi održavanja, te potrošnja energije [8].

## 6.2. Atmosfere za sinteriranje

Atmosfera unutar peć u kojoj se provodi sinteriranje ima značajnu ulogu i ta uloga može biti višestruka, ovisno o materijalu koji se sinterira [5]. Odgovarajućim atmosferama mogu se postići određeni efekti kao što su:

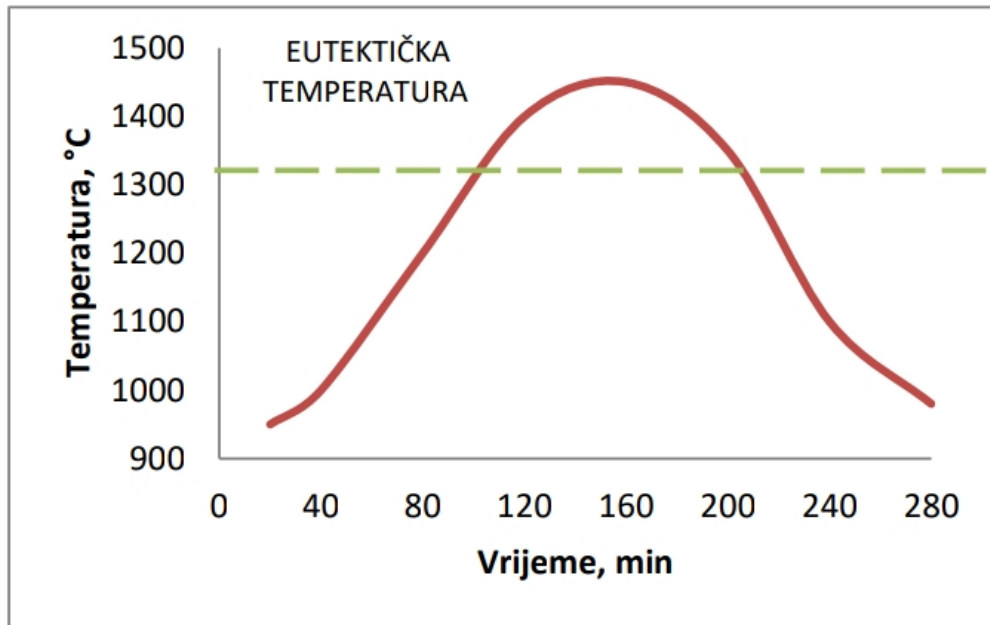
1. izbjegavanje ili kontroliranje kemijske reakcije, kao što je: oksidacija, redukcija, pougljičenje, razugljičenje, nitriranje, uključujući eliminaciju nečistoća,
2. izbjegavanje neželjenog isparavanja glavne komponente ili legirnih elemenata,
3. uklanjanje hlapljive primjese i produkata njihove razgradnje, kao što su lubrikanti ili plastifikatori,
4. osiguravanje prijenosa topline u peći konvekcijom,
5. osiguravanje vanjskog hidrostatskog tlaka potrebnog pri vrućem izostatskom prešanju.

Također važna stvar kod atmosfera u kojima se provodi sinteriranje je da moraju biti kompatibilne s materijalom od kojeg je konstruirana unutrašnjost peći te s grijačima koji si u dodiru s primjenjenom atmosferom (plinom). Osim toga, također važna uloga atmosfere za sinteriranje je spriječavanje oksidacije. Zbog toga se većina metalnih, ali i nekih keramičkih proizvoda sinterira u zaštitnom plinu. Samo nekoliko plemenitih metala i konvencionalne keramike mogu se sinterirati bez zaštitne atmosfere.

Atmosfere koje se najviše koriste u pećima pri sinteriranju su: vodik, dušik, argon, helij, vakuum. Za sinteriranje metalnih dijelova najviše se koriste reducirajuće atmosfere. U tu svrhu čisti vodik je vrlo prikladan, ali nije ekonomičan, osim u slučaju proizvodnje visoko vrijednih proizvoda.

### 6.2.1 Sinteriranje u atmosferi vodika

Sinteriranje u atmosferi vodika kao što i sam naziv kaže koristi vodik kao atmosferu u peći za sinteriranje i obilježava postupak sinteriranja u tekućoj fazi. Vodik omogućuje održavanje termodinamičke ravnoteže pri atmosferskom tlaku stvarajući reducirajuću okolinu omogućujući pritom ispravan potencijal za reakcije oksidacije i pougljičenja. Postupku sinteriranja u atmosferi vodika prethodi postupak predsinteriranja. Postupak predsinteriranja ima ulogu ukloniti plastifikator i spriječiti kontaminaciju spojeva parne faze nastalim iz lubrikanata. Uobičajena temperatura postupka predsinteriranja kreće se u rasponu od 500 do 800 °C [4]. Nakon predsinteriranja odnosom temperature i vremena određen je ciklus zagrijavanja konstrukcijom vruće zone potrebnog za postizanje željene mikrostrukture. Ciklus zagrijavanja tijekom postupka je kontinuiran, brzina zagrijavanja prosječno raste 6 °C/min do konačne temperature sinteriranja 1350 °C. Postizanjem temperature iznad eutektičke otpresak provodi određeno vrijeme u visoko temperaturnoj zoni (slika .6.4).



Slika 6.4. Karakterističan ciklus vrijeme - temperatura sinteriranja u atmosferi vodika WC-karbid tvrdih metala [4]

Neposredno prije ulaska u peć otpresci se smještaju u grafitne lađice i prekrivaju prahom aluminij oksida  $Al_2O_3$ , glinicom. Razlozi za to su sljedeći:

- stvara se atmosfera oko otpreska
- omogućava se smještanje više komada u lađicu
- razdvaja se svaki pojedini otpresak.

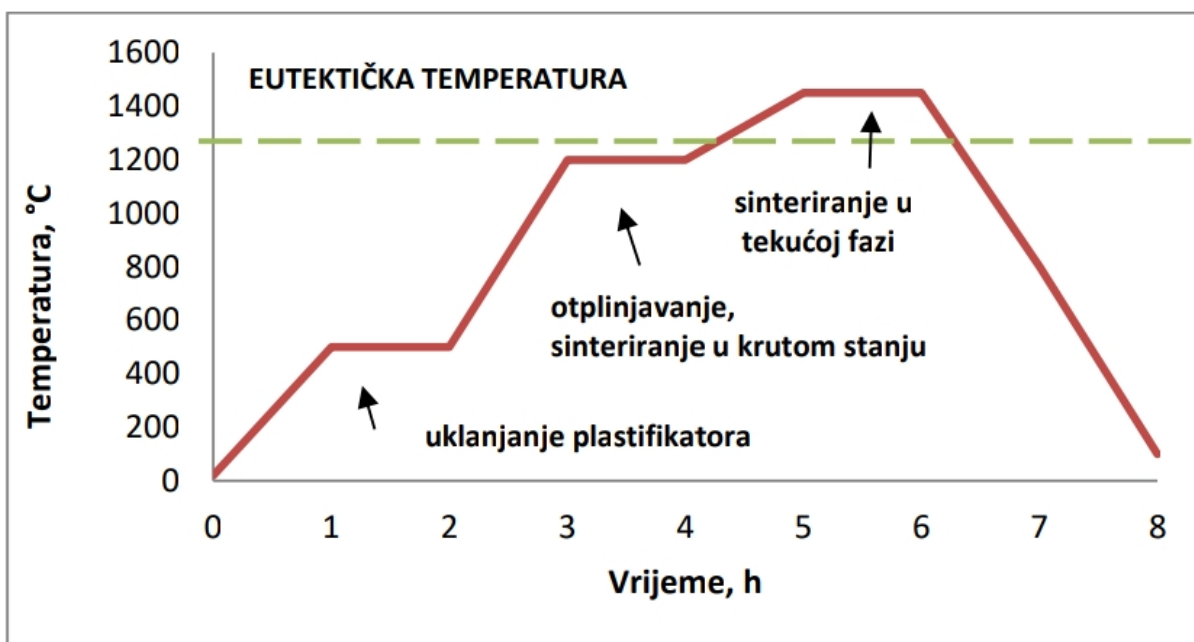
Vodik se obično koristi pri redukciji oksida željeza, molibdena, volframa, kobalta, nikla, 18/8 nehrđajućeg čelika, pri žarenju elektrolitički dobivenih prahova željeza itd.

### 6.2.2 Sinteriranje u vakuumu

Sinteriranje u vakuumu za atmosferu koristi vakuum ili vrlo niske tlakove u rasponu od 1,3 – 133 Pa i odvija se u prisustvu tekuće faze, a najčešće se koristi za sinteriranje volfram-karbida tvrdih metala u industrijske svrhe. Zahvaljujući primjeni niskih tlakova omogućena je kontrola sastava gotovog proizvoda zbog vrlo niske razmjene ugljika i kisika između sinteriranog komada i atmosfere. Na sastav gotovog proizvoda u pogledu kontrole glavni čimbenik je kemijski sastav polaznog praha karbida – sadržaj ugljika i kisika, a ne brzina reakcije s atmosferom. Kod sinteriranja u vakuumu temperaturni ciklus nije kontinuiran, nego je podijeljen u tri faze (slika 6.5.)

Karakteriziraju ga tri temperaturna zadržavanja, faze:

1. na temperaturi oko 500 °C dolazi do uklanjanja plastifikatora
2. na temperaturi oko 1200 °C dolazi do otplinjavanja i djelomičnog zgušnjavanja postupkom sinteriranja u krutom stanju
3. nešto iznad eutektičke temperature, u rasponu 1350-1500 °C dolazi do sinteriranja u tekućoj fazi.



Slika 6.5. Karakterističan ciklus vrijeme - temperatura sinteriranja u vakuumu WC-karbid tvrdih metala [4]

Tijekom ovakvog postupka sinteriranja zahtijeva se određena temperatura kako bi se postigla optimalna svojstva gotovog proizvoda, a ona se postiže postepenim zagrijavanjem. Prevelika brzina zagrijavanja je nepoželjna jer može rezultirati nastankom pora zbog zadržavanja plinova u strukturi. Idealno je sporo zagrijavanje kako bi plin CO nastao kao produkt reakcije kisika i ugljika imao dovoljno vremena izaći iz otvorenih pora.

Vakuumsko sinteriranje u odnosu na sinteriranje u atmosferi vodika ima niz prednosti. Na primjer:

- manji je potencijal oksidacije,
- bolja je fleksibilnost i kontrola temperaturnog ciklusa,
- troškovi rada su niži,
- moguć je serijski postupak,
- kvaliteta konačnog proizvoda je bolja,
- eliminira se efekt kože.

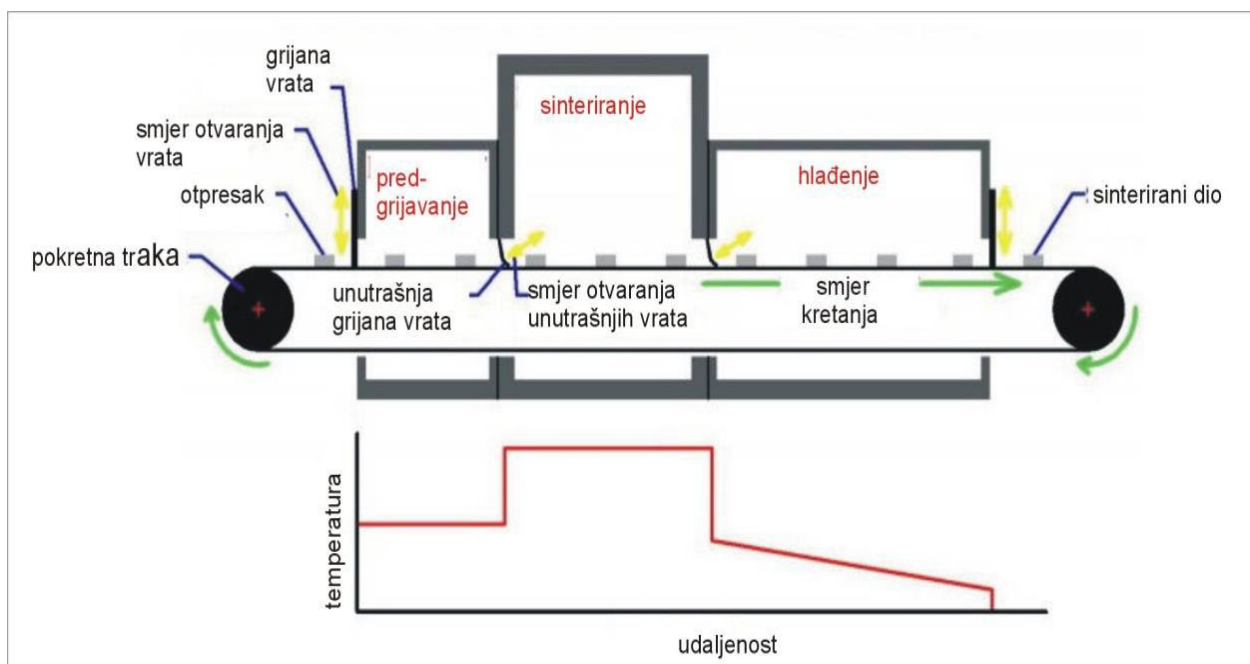
Nedostatci ovog postupka su:

- nemogućnost automatiziranja postupka,
- visoka cijena koja proizlazi iz visoke cijene električne energije potrebne za osiguravanje vakuuma
- visoka cijena ulja za odgovarajuće pumpe.

Postupak sinteriranja u vakuumu ima primjenu u proizvodnji reznih alata jer omogućava postizanje bolje kvalitete površine i reznih rubova. Postupak karakterizira manji stupanj poroziteta jer je kisik u potpunosti uklonjen. Tijekom zagrijavanja zaostali kisik reagira s ugljikom iz karbida pri čemu nastaje ugljični monoksid koji ima dovoljno vremena za ispariti iz pora [8,13].

### 6.3. Peći za sinteriranje

Peći za sinteriranje mogu biti komorne („batch-type“) ili kontinuirane peći. Sinteriranje u komornim pećima provodi se u zaštitnoj atmosferi kod proizvodnje manjih količina proizvoda, odnosno kada ekonomski nije isplativo upotrebljavati kontinuirane peći. Međutim današnja proizvodnja je masovnog tipa i samim time većina peći za sinteriranje je kontinuiranog tipa (slika 6.6), gdje se kompaktno kontinuirano kreće kroz tri zone u peći [8]. U pogledu kontrole procesa sinteriranja treba reći da komorne peći omogućuju bolju kontrolu nad protočnim pećima.



Slika 6.6. Protočna peć za sinteriranje [21]

Sinteriranje se najčešće provodi u prolaznim električnim pećima. Kod ovog načina sinteriranja otprešci se slažu u ladice i ulažu u peć na jednoj strani pokretne take, prolaze kroz peć i vade se na drugoj strani pokretne trake kao sinterirani. Sinterirani komadi na izlazu iz peći se hlade u komori za hlađenje. Sinteriranje se odvija pod zaštitnom atmosferom, najčešće redukcijskoj radi sprečavanja oksidacije ili se sinteriranje odvija u vakuumu. Temperatura u ovim pećima ne prelazi

1150 °C, a osiguravaju ju grijači elementi od 80/20 nikal-krom legure. Za više temperature (1350 °C) koriste se grijači od silicijevog karbida [5].

Konvencionalne peći za sinteriranje mogu se podijeliti na tri zone:

- a) ulazna zona,
- b) zona visokotemperaturnog sinteriranja,
- c) zona hlađenja.

U prvoj zoni rada tj. ulaznoj zoni zagrijavanje otpreska odvija se sporo do temperature od 450 °C. Takav režim rada zagrijavanja je nužan radi izbjegavanja prekomjernih tlakova unutar kompakta i mogućnosti ekspanzije te loma. Osnovni cilj ulazne zone zagrijavanja je da dovoljno dugo traje kako bi umiješani lubrikant, koji se mora u potpunosti ukloniti prije nego kompakt uđe u visokotemperaturnu zonu, mogao ispariti.

Ulaskom kompakta u visokotemperaturnu zonu ostvaruje se sinteriranje kompakata. Preduvjet za ovu zonu je da se postigne željena temperatura zone odgovarajućim zagrijavanjem kako bi se u potrebnom vremenu na određenoj temperaturi mogla postići tražena konačna svojstva sinteriranih dijelova. Ova i ulazna zona su skoro jednako duge. Tijekom sinteriranja neophodna je reducirajuća atmosfera i koristi se prigušnica za plin s kojom se ostvaruje manje učinkovito zagrijavanje u odnosu na zagrijavanje grijačim elementima koji su izloženi atmosferi u komori peći.

Otpresak se prije izlaska iz peći treba ohladiti, a to se ostvaruje u zoni hlađenja koja se sastoji od kratkih izoliranih dijelova i relativno dugih dijelova koji se hlade vodom. U prvom dijelu zone hlađenja, hlađenje komada se provodi sporo sa visoke temperature sinteriranja kako bi se izbjegao toplinski šok u samom komadu ali i peći. U drugom dijelu zone hlađenja komad se hladi na dovoljno nisku temperaturu radi spriječavanja oksidacije materijala pri izlaganju zraku. Kada smo brzinu hlađenja sa visokotemperaturnog područja doveli na niskotemperaturno područje u komori za hlađenje koriste se ventilatori koji cirkulacijom atmosfere potpomažu hlađenje [22].

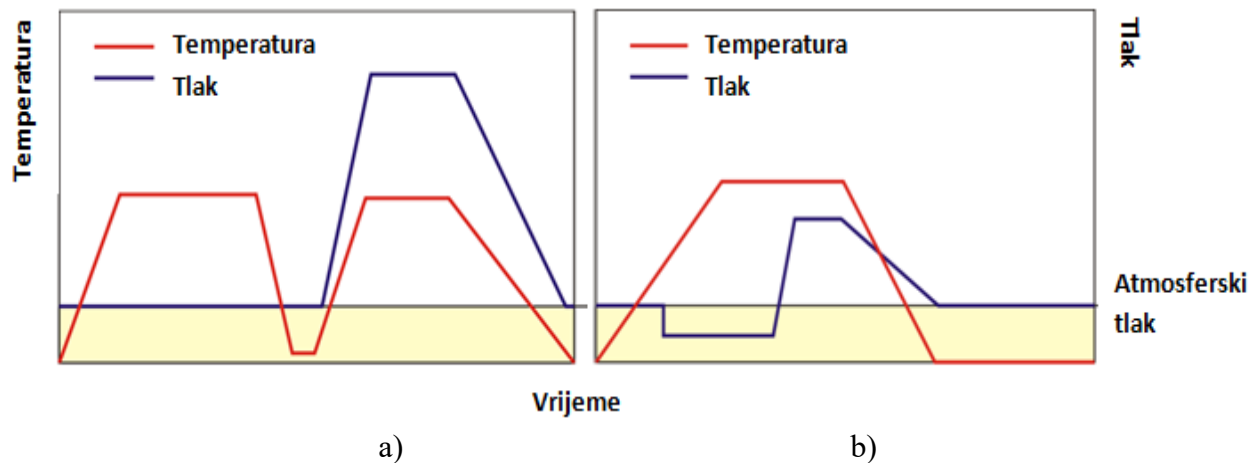
### 6.3.1. Sinter HIP postupci

Sinter HIP postupci rade na principu obuhvaćanja više postupaka tj. tehnoloških operacija, a to je postupak sinteriranja u tekućoj fazi, najčešću u vakuumu i postupak toplog izostatičkog prešanja. Sinter HIP postupci koriste se za proizvodnju složenih oblika i postizanje teorijske gustoće. Najčešće primjenjive različite tehnološke operacije sinter HIP postupka su sljedeće [7]:

- sinteriranje + HIP u različitim ciklusima, sinter+HIP
- sinteriranje + HIP u istom ciklusu, sinter/HIP
- hladno izostatičko prešanje, CIP + sinteriranje + HIP
- injekcijsko prešanje praha, PIM/sinteriranje + HIP.

Postupak sinter+HIP odnosno operacija toplog izostatičkog prešanja primjenjuje se na već gotove sinterirane dijelove i odvija se u različitim ciklusima (slika 6.7. a). U atmosferi inertnog plina naknadno se zagrijavaju predhodno sinterirani dijelovi kako bi se materijal matrice rastalio.

Primjenom visokih tlakova u području od 100 do 200 MPa postiže se zgušnjavanje. Peć za sinteriranje, najčešće vakuumska te preša za toplo izostatičko prešanje čine opremu kod sinter+HIP postupka. Ovakav postupak nosi izuzetno visoke troškove zbog primjene visokog tlaka.



Slika 6.7. Dijagrami temperatura-tlak-vrijeme različitih sinter HIP-postupaka [7]  
a) sinter + HIP b) sinter/HIP

Postupak sinter/HIP ili konsolidacija praha odvija se primjenom relativno niskoga tlaka u jednome kombiniranom ciklusu. Tlak se kreće u rasponu od 6 do 10 MPa, što smanjuje troškove rada. U postupku imamo potrebu za dodatnom primjenom tlaka tijekom posljednje faze sinteriranja. Postupak se odvija u jednoj peći, a sastoji se od tri faze unutar jednoga ciklusa:

1. u prvoj fazi se uklanja plastifikator u vakuumu
2. u drugoj fazi se provodi sinteriranje u vakuumu
3. u trećoj se fazi provodi toplo izostatičko prešanje u atmosferi inertnog plina.

Budući se tijekom jednog ciklusa odvijaju sve tri faze, sadržaj ugljika lakše je kontrolirati jer između različitih ciklusa nema doticaja između kisika i dijelova. Za vrijeme postupka ne dolazi do premještanja matrice u šupljine i kompaktirana struktura vrlo je homogena. Zgušnjavanje strukture i reorijentacija u slučaju sinter/HIP-a učinkovitija je. Iz navedenoga razloga konačne karakteristike gotovih proizvoda bolje su u usporedbi s klasičnim HIP-om.

Postupak sinter HIP-a uklanja nedostatak klasičnog HIP-postupka što omogućuje proizvodnju složenih dijelova, gotovog oblika teoretske gustoće. Također dolazi do smanjenja troškova jer se primjenjuju višestruko niži tlakovi, a i uklanjanje zasebnog ciklusa sinteriranja pridonosi smanjenju troškova. Troškovi tijekom HIP-postupka uzrokovani su postizanjem i održavanjem visokog tlaka i temperature istovremeno. Tijekom sinter HIP-postupka smanjenjem iznosa primjenjenog tlaka automatski je dovelo do smanjenja plina za gotovo 90%, te vode za hlađenje i struje [4]. Također, znatno se smanjuju troškovi opreme - troškovi konstrukcije i troškovi održavanja. Kvaliteta gotovih proizvoda ovisi o ujednačenosti temperature u vrućoj zoni pod vakuumom i tlakom. Postupak se primjenjuje za različite materijale: tvrdi metali, kompoziti ( $\text{MoSi}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), alatni i nehrđajući čelici, strukturna keramika  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## 7. TVRDI METALI

### 7.1. Povijesni pregled tvrdih metala

Francuski znanstvenik Henry Moissan 1890. godine prvi je sintetizirao volfram karbid, WC. Daljnim razvojem i istraživanjem otkrivene su dvije vrste WC : WC koji se direktno raspada na 2800 °C i W<sub>2</sub>C koji se tali na 1750 °C [4].

Karl Schröter 1923. godine otkrio je tvrde metale, odnosno prvi je proizveo tvrdometalni alat od mješavine čestica WC s malim količinama Fe, Ni i Co. Tako dobivenu mješavinu je kompaktirao i sinterirao pri temperaturi od 1300 °C, a tvrtka Krupp 1927. godine postupak je usavršila i patentirala proizvod poznat pod nazivom "WIDIA"(WC-6%Co). Postupak se temeljio na stogom kontroliranju dobivanja WC praha, stvaranju mješavine prahova karbida i metalne matrice te naposljetku sinteriranja u zaštitnoj atmosferi pazeći da temperatura bude dovoljno visoka kako bi došlo do taljenja Co i djelomičnog legiranja s česticama WC.

Nekoliko godina kasnije dolazi do daljnjeg razvoja tvrdih metala kada je Schwarzkoph otkrio da krute otopine više od jednog karbida, posebice TiC, TaC, NbC, Mo<sub>2</sub>C i WC, posjeduju bolja mehanička svojstva u odnosu na pojedinačne karbide [26].

Sljedeći napredak tvrdih metala zabilježen je 60-tih i 70-tih godina zahvaljujući primjenama prevlaka TiC, TiN, TiCN i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na tvrdometalne alate, a efekat prevlaka je rezultirao znatnim povećanjem otpornosti na abraziju.

U protekla dva desetljeća razvoj tvrdih metala bazira se na upotrebi prahova sve manje veličine zrna, zahvaljujući čemu dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava posebice onih važnih u području obrade metala.

Danas tvrdi metali pronalaze primjenu u gotovo svim granama industrije, a to mogu zahvaliti znatnim poboljšanjima mehaničkih svojstava koji proizlaze iz kontinuiranog napredka polaznih prahova i tehnoloških postupaka dobivanja.

### 7.2. Sastav tvrdog metala

Tvrđi metali nazivaju se još i cementirani karbidi i predstavnici su materijala dobivenih metalurgijom praha. Prvi materijali metalurgije praha bili su prahovi metala s visokom temperaturom taljenja, jer se nisu mogli dobiti putem taljenja zbog njihovog visokog tališta.

Današnji metali s visokim talištem poput volframa, molidbena, tantala i niobija nezaobilazni su prahovi kod tehnike dobivanja proizvoda metalurgije praha i dobivaju se redukcijom oksida u vodik u prema reakciji :



ili, u slučaju tantala i niobija, redukcijom soli, najčešće fluorida, s metalnim natrijem.



Svojstva tvrdih metala sastoje se od barem jedne tvrde komponente i vezivnog metala ili legure. Drugim riječima svojstva tvrdih metala dolaze od njihovih konstituenata – tvrdog i krhkog WC te mekše i žilavije matrice. Kada govorimo o vezivnom metalu odnosno matrici Co je najčešće korištena matrica sa sadržajem Co u rasponu od 3 do 25 mas. %. Stoga netreba čuditi da više od 90% svjetske proizvodnje tvrdih metala upravo čini WC-Co sustav [26]. Dodavanjem Co kao vezivnog metala omogućeno nam je bolje oblikovanje tijekom procesa mljevenja i miješanja, bolja topivost WC na temperaturama sinteriranja i postizanje boljih svojstava. Koliko je Co bitan kada se dodaje kao vezivni metal najbolje govori njegova zadaća koja je dvostruka. Prva zadaća je da tijekom sinteriranja osigura tekuću fazu, što rezultira velikom brzinom zgušnjavanja i velikom konačnom gustoćom (99-99,7%), a druga je da razvije dvo- ili više-faznu mikrostrukturu s velikom savojnom čvrstoćom i lomnom žilavošću. Posljedica dodatka vezivnog metala je značajno preuređivanje zahvaljujući kapilarnim silama i procesu otopina-reprecipitacija tijekom sinteriranja.

Nedostatak primjene Co kao vezivnog metala leži u relativno visokoj cijeni, stoga se Co pokušao zamijeniti sa Fe ili Ni, no međutim Co se pokazao izuzetno bitan jer pridonosi otpornosti na habanje tvrdih metala. Uz otpornost na habanje zahtijeva se i otpornost na koroziju u kemijskoj i naftnoj industriji, a Co se nije pokazao kao optimalno vezivo jer se otapa u kiselom okruženju. Zbog toga se počelo raditi na razvoju tvrdih metala s alternativnim vezivom, kako bi se povećala otpornost na koroziju, uz zadržavanje mehaničkih svojstava. Provedeno je istraživanje kojim je dokazano da je kemijski sastav veziva značajno utjecao na elektrokemijsku otpornost na koroziju. Na uzorcima gdje je Ni korišten kao vezivo primjećena je bolja otpornost na koroziju u odnosu na one uzorke gdje je korišten Co kao vezivo. Kao rezultat svega toga uočeno je da je kod tvrdih metala gdje je Ni korišten kao vezivo brzina korozije četiri puta manja u odnosu na brzinu korozije kada je korišten Co kao vezivo [29].

Tvrđi metali se mogu proizvesti jedino postupcima metalurgije praha, sinteriranjem smjese prahova odgovarajućih karbida i vezivnog metala. Tijekom zagrijavanja na temperaturi iznad 700 °C dolazi do otapanja WC u vezivnom metalu, tako da je pri izotermičkom sinteriranju prisutna zasićena tekuća faza zahvaljujući kojoj dolazi do ubrzavanja procesa zgušnjavanja. Dobiveni materijal je zadovoljavajuće tvrdoće i savojne čvrstoće, što predstavlja osnovna i najvažnija mehanička svojstva tvrdih metala. Da bi se tvrdi metali uspješno proizveli moraju biti ispunjeni određeni uvjeti. Na primjer, otopljeni vezivni metal mora u potpunosti kvasiti fazu karbida, te prodirati između čestica aglomerata praha. Vezivni metal se u tvrdoj fazi (karbidu) ne otapa, dok se karbidi u vezivnoj fazi otapaju u ovisnosti o temperaturi. U procesu sinteriranja karbidna faza kristalizira iz zasićene tekućine i uslijed težnje za minimumom površinske energije dolazi do formiranja fino izgrađenih kristala. Pri hlađenju s temperature sinteriranja najveći dio otopljenog volframovog karbida u tekućoj fazi ponovo se taloži. Dio otopljenog volframovog karbida koji je zaostao u tekućoj fazi nakon očvršćavanja stabilizira kubičnu fazu kobalta do sobne temperature. Nakon hlađenja, uslijed različitih koeficijenata širenja, faza vezivnog metala je izložena vlačnim napreznjima, a karbidna faza tlačnim napreznjima. Na taj se način smanjuje vrlo izražena krhost karbidne faze [5].

Proizvodnja tvrdih metala obuhvaća tri tehnološke operacije. To su: mljevenje, prešanje i sinteriranje u prisustvu tekuće faze.

Osnovne karakteristike tvrdih metala su:

- gustoća im je u rasponu od 8,5 – 15,2 g/cm<sup>3</sup>,
- tvrdoća po Vickersu im je u rasponu od 1300 – 1900,
- savojna čvrstoća ima vrijednosti od 1000 – 2000 MPa,
- tlačna čvrstoća ima vrijednosti u rasponu od 4100 – 5800 MPa,
- modul elastičnosti je u rasponu od 450 - 660 GPa,
- toplinska vodljivost je u rasponu od od 17 – 90 W/(mK),
- koeficijent toplinskog širenja je u rasponu od 4,5 – 7,5 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>.

Izvrсна toplinska vodljivost proizlazi iz metalne prirode. Čvrstoća i žilavost se mogu značajno poboljšati povećanjem udjela metala, dok se nastanak pukotina može usporiti prisustvom duktilne vezivne faze.

Zahvaljujući njihovim dobrim svojstvima, kao što su:

- visoka temperatura taljenja,
- visoka tvrdoća,
- otpornost na abraziju i trošenje,
- visoki modul elastičnosti,
- visoka vlačna i tlačna čvrstoća,
- visoka čvrstoća na povišenim temperaturama,
- dobra postojanost pri promjenama temperature,
- izvrsna otpornost na koroziju
- visoka toplinska i električna vodljivost

primjena tvrdog metala je vrlo široka [5].

### 7.3. Mikrostrukturne karakteristike, podjela i primjena

Mikrostruktura tvrdog metala, koja ne sadrži mikrostrukturne defekte, sastoji se od:

- α faze: WC
- β faze: matrice, npr.: Co, Ni, ili Fe
- γ faze: karbida s kubičnom kristalnom rešetkom, npr.: TiC ili TaC.

Mikrostrukturni defekti, koji su vrlo često pojavljuju, prvenstveno u prvom ciklusu konsolidacije, mogu se javiti u obliku eta karbida (η - faza) i kao slobodni (nevezani) ugljik ili grafit.

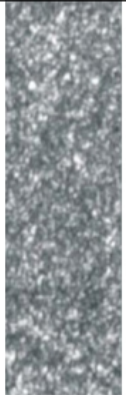
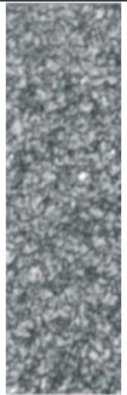

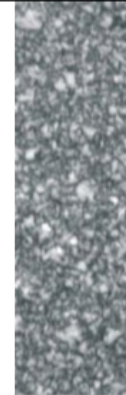
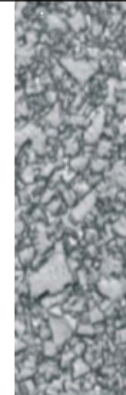


Mikrostrukturu dvofaznog WC-Co tvrdog metala (slika 7.1.) definiraju sljedeće karakteristike [23]:

- veličina zrna karbidne faze: WC je homogena faza, iako ponekad mogu biti prisutne male nepravilnosti, poput uključaka C ili Co u zrnu;
- volumni udio Co matrice: kako bi se odredio sastav tvrdog metala koristi se maseni udio, koji se može izračunati iz masenog udjela na osnovi vrijednosti gustoće ili se može odrediti na osnovi metalografske analize;
- sastav Co matrice: matrica je legura Co-W-C i sadržaj Co u leguri se može mijenjati, a određuje se na temelju magnetskih karakteristika i parametara rešetke.



Slika 7.1. - Mikrostruktura WC/Co tvrdog metala [23]

Ovisno o mikrostrukturi, točnije prema veličini zrna karbidne faze, tvrdi metali se dijele u skupine sukladno normi EN ISO 4499-2:2008, kako je prikazano na slici 7.2. Za svaku vrstu karakteristične su drukčije vrijednosti mehaničkih svojstava te prema tome, svaka od navedenih vrsta ima drukčije područje primjene. Naime, mehanička svojstva su ovisna o mikrostrukturnim karakteristikama tvrdih metala te sadržaju Co. Porastom udjela Co, kao mekanije i žilavije faze, vrijednosti tvrdoće se smanjuju, ali se vrijednosti žilavosti povećavaju [13]. Područje primjene svake od navedenih skupina s karakterističnim sadržajem Co prikazano je na slici 7.3.

Vrsta, veličina zrna karbidne faze, $\mu\text{m}$						
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 > 6,0
						

Slika 7.2. Podjela tvrdih metala u ovisnosti o veličini zrna karbidne faze [13]

Vrsta	Mikrostrukturne faze	Sadržaj Co, %	Područje primjene
Nano	WC, Co	3 - 9	mikroalati za mini elektroničku opremu
Ultra fina	WC, Co	2 - 4	obrada drva, dijelovi otporni na trošenje
		6 - 9	mikrobušilice i mikroalati za matične ploče, rezni alati za obradu metala
Submikron	WC, Co WC-Ni(Cr)(Co) WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	10 - 16	rezni alati, noževi za papir
		4 - 16	rezni alati za metal, alati za vratila
		4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
Fina	WC, Co WC-Ni,(Cr)(Co) WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co	4 - 15	rezni alati za obradu čelika
		4 - 25	rezni alati za metal, dijelovi otporni na trošenje
		4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
Srednja	WC, Co WC-Ni(Cr)(Co)	4 - 15	rezni alati za obradu čelika
		4 - 25	teški uvjeti obrade, obrada metala
Gruba	WC, Co	4 - 20	kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi
		4 - 25	alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina
Ekstra gruba	WC, Co	4 - 25	obrada metala, alati za rudarstvo, alati za bušenje nafte i plina

Slika 7.3. Područje primjene različitih vrsta tvrdih metala [13]

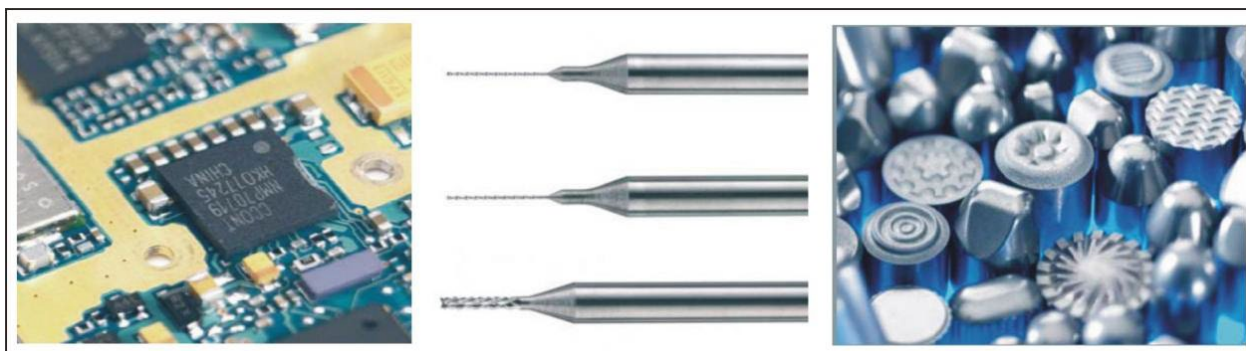
Najvažnija i najšira primjena tvrdih metala je:

- za izradu alata za rezanje, drobljenje i bušenje metala i nemetalnih materijala (plastike, drva itd.),
- za izradu pila, kalupa za vučenje žica te
- mnogih dijelova koji moraju biti otporni na trošenje itd.

Međutim, više od polovine proizvodnje pripada alatima za rezanje.

Zahvaljujući sve višim zahtjevima tržišta, razvoju i primjeni prahova sve manje veličine zrna, kao i napretku tehnologije i postupaka konsolidacije, područje primjene tvrdih metala svakodnevno se širi. Tako se ultra fini i nano prahovi koriste za proizvodnju mikroalata, posebice mikrosvrđala, za matične ploče u mini elektroničkoj opremi, kao što su npr. pametni mobilni telefoni (slika 7.4.).

Gotovo 67 % svjetske proizvodnje tvrdih metala odnosi se na proizvodnju alata za obradu metala, oko 13 % na alate za rudarstvo, bušenje nafte i gradnju tunela, 11 % na alate za obradu drva, te 9 % na građevinarstvo [1,13].



Slika 7.4. Primjeri primjene tvrdih metala [13]

#### 7.4. Ultra fini i nano tvrdi metali

Tvrđi metali su predstavnici proizvoda dobiveni procesima metalurgije praha i ujedno su najrazvijeniji i najistraživaniji. Zbog visokih tržišnih zahtjeva područje primjene tvrdih metala brzo se širi zbog izuzetnih svojstava kao što su: visoka tvrdoća, otpornost na habanje, visoka elastičnost, otpornost na visoke temperature, te visoka otpornost na koroziju [30].

Posljednjih se godina razvoj tvrdih metala temelji uglavnom na primjeni ultrafinih (0,5 do 0,2  $\mu\text{m}$ ) i nanočestica praha (veličine čestica praha manje od 0,2  $\mu\text{m}$ ) čime se postiže homogena mikrostruktura veličine zrna polaznih prahova, značajno poboljšanih mehaničkih svojstava. Naime, dolazi do povećanja tvrdoće, otpornosti na trošenje te čvrstoće. Postizanjem homogene mikrostrukture s veličinom zrna u nanopodručju (< 0,2  $\mu\text{m}$ ) omogućuje se primjena tvrdih metala pri većim brzinama rezanja, moguće su manje tolerancije te se produljuje vijek trajanja alata.

Kako bi se još dodatno poboljšala mehanička svojstva tvrdih metala i produljio vijek trajanja u teškim uvjetima rada kontinuirano se provode istraživanja. Na primjer, PACVD je

tehnika taloženja kemijske pare potpomognute plazmom. Rezultati istraživanja primjene te tehnike na tvrdim metalima pokazali su da se proces PACVD može koristiti za nanošenje tankih tvrdih premaza na nanostrukturirane tvrde metale proizvedene sinter HIP postupkom, pogotovo tamo gdje se zahtijevaju tanki premazi s vrhunskim svojstvima trošenja i za geometrijske složene dijelove. Rezultati prikazani u radu [30] daju vrijedan doprinos istraživanju TiBN-a sustava premazivanja i pokazuju njihov potencijal za primjenu u teškim uvjetima trošenja.

Glavni problem koji se javlja kod nanoprahova jest zadržavanje male veličine zrna u tvrdome metalu tijekom postupka sinteriranja. Naime, ultra fini, a posebice nanoprahovi, izuzetno su reaktivni i skloni rastu tijekom postupka sinteriranja u tekućoj fazi. Razlog tome je velika prijelazna površina između čestica praha WC i tekuće faze vezivnog metala, koja ujedno ubrzava postupak sinteriranja. Dodatkom inhibitora rasta zrna omogućuje se zadržavanje male veličine zrna. Stoga se polaznim prahovima u tu svrhu dodaju karbidi, kao što su: vanadijev karbid, VC, kromov karbid,  $Cr_3C_2$ , tantalov karbid, TaC, titanov karbid, TiC i niobijev karbid, NbC, koji sprječavaju rast zrna, ujedno povisuju vrijednost tvrdoće pri sobnoj temperaturi, ali također utječu na žilavost, tvrdoću i otpornost puzanju pri povišenim temperaturama. Vanadijev karbid, VC, pozitivno utječe na tvrdoću, dok kromov karbid,  $Cr_3C_2$ , ima pozitivan učinak na žilavost. Kombinacija VC- $Cr_3C_2$  (TaC) rezultira optimalnom kombinacijom tvrdoće i žilavosti [27].

Inhibitori rasta zrna otapaju se u vezivnom metalu, pri čemu nastaje čvrsta otopina čija je temperatura taljenja u rasponu od 1200 -1250 °C. Čvrsta otopina niže temperature taljenja je zasićenainhibitorima rasta zrna pa je stoga otapanje volframa i ugljika u matrici spriječeno, a rast zrna sveden na minimum. Rast zrna posljedica je sljedećih mehanizama:

- pomicanje granica zrna,
- srašćivanje,
- pogrubljenje.

Da bi se osigurao što manji porast zrna, izuzetno je važno vrijeme sinteriranja svesti na minimum. Zgušnjavanje nanostrukturiranih WC-FeNi tvrdih metala može se odvititi unutar 5 - 15 minuta ako se dodaju inhibitori rasta zrna [28].

## **7.5. Mehanička svojstva tvrdih metala**

### **7.5.1. Tvrdoća**

Jedna od glavnih karakteristika tvrdih metala su visoke vrijednosti tvrdoće, iznad 1000 HV30. Kada se vrijednosti uspoređuju prema Mohsovoj skali tvrdoće, tvrdi metali posjeduju tvrdoću u rasponu od 9 do 10, dok je samo dijamant s vrijednošću tvrdoće 10 tvrdi od njih. Čestice volframovog karbida su zaslužne za takve vrijednosti tvrdoće tvrdih metala koje ovise o karakteristikama kao što su [13] :

- kemijski sastav,
- veličina čestice polaznog praha,
- veličina zrna karbida nakon sinteriranja,
- mikrostrukturne karakteristike,
- parametri sinteriranja.

Omjer čestica WC i Co karakterizira kemijski sastav i direktno utječe na postignute vrijednosti tvrdoće. Dodatkom Co kao vezivnog metala koji je znatno mekši i žilaviji, zaključuje se da porastom sadržaja Co tvrdoća tvrdih metala se smanjuje.

Prilikom postupka sinteriranja važni parametri su temperatura i vrijeme sinteriranja i oni bitno utječu na vrijednost tvrdoće tvrdog metala. Porastom temperature sinteriranja i vremenskog držanja otpreska na povišenoj temperaturi dolazi do smanjenja tvrdoće kao posljedica rasta zrna karbida i grupiranja karbida.

Nevezani ugljik ili  $\eta$ -faze karakteriziraju se kao mikrostrukturni defekti odnosno kao nepoželjni produkti postupka dobivanja, te kao takvi utječu na vrijednosti tvrdoće tvrdih metala.

Mjerenje tvrdoće lako je primjenjiva metoda za ispitivanje mehaničkih svojstava tvrdih metala. Primjenjuju se dvije standardne metode za određivanje tvrdoće tvrdih metala :

- mjerenje tvrdoće po Vickersu, HV 30, sukladno ISO 3878
- mjerenje tvrdoće po Rockwellu, HRA, sukladno ISO 3738 i ASTM 3294.

## 8. EKSPERIMENTALNI DIO

Ovaj diplomski rad napravljen je u svrhu istraživanja i razvoja nanostrukturiranih tvrdih metala za razvoj novih proizvoda. Hodogram eksperimentalnog dijela diplomskog rada prikazuje slika 8.1.



Slika 8.1. Hodogram eksperimentalnog djela diplomskog rada

### 8.1. Odabir praškaste smjese

Polaznu sirovinu u obliku praškaste smjese čini WC-FeNi tvrdi metal.

Prvi korak u razvoju materijala tehnologijom metalurgije praha je odabir polaznih prahova odnosno izbor materijala karbida i matrice. Stoga su za pripremu praškaste mješavine izabrani novorazvijeni nanoprahovi volframovog karbida (WC) i veziva FeNi. S obzirom na to da je u sinteriranom proizvodu teško zadržava mala veličina zrna mljevenih prahova praškastoj mješavini dodani su kubični karbidi kao inhibitori rasta zrna.

U svrhu proizvodnje finalnog materijala koji neće sadržavati mikrostrukturne defekte potrebno je odrediti količinu ugljika koja se zahtijeva pri sinteriranju. Naime, ako količina ugljika u sinteriranom materijalu nije zadovoljavajuća, doći će do pojave grešaka u mikrostrukтури sinteriranog materijala [13].



## 8.2. Tehnološki postupci proizvodnje uzorka

### 8.2.1. Mljevenje

Eksperimentalna mješavina je pripravljena u Laboratoriju za metalurgiju praha Fakulteta strojarstva i brodogradnje postupkom mljevenja u horizontalnom kugličnom mlinu (slika 8.2.). S obzirom na to da prahovi imaju različitu veličinu zrna cilj postupka mljevenja je dobro izmiješati čestice prahova WC i FeNi odnosno mljevenjem se nastoji homogenizirati kemijski sastav mješavine i na taj način izbjeći nepravilnosti u mikrostrukturi konačnog materijala.



Slika 8.2. Horizontalni kuglični mlin

U postupku pripreme mješavine provedeno je predmiješanje prahova. Nakon predmiješanja prahova u mješavinu je uveden plastifikator u obliku parafina s udjelom od 2%, koji je predhodno zagrijan na 60 °C. Postupak mljevenja prahova proveden je u horizontalnom kugličnom mlinu uz parametre navedene u tablici 8.1.

Tablica 8.1. Parametri postupka mljevenja u kugličnom mlinu

Volumen bubnja, l	Promjer kuglica, mm	Omjer mase kuglica/prah	Medij	Vrijeme mljevenja, h
1	4,5	10:1	heptan	48

Da bi se spriječila kontaminacija praha pri mljevenju korištene su kuglice od tvrdog metala. Budući da tijekom postupka mljevenja može doći do hladnog zavarivanja odnosno

aglomeracije čestica prahova, mješavini se dodaju tekuća sredstva koja se adsorbiraju na površini praha i na taj način sprječavaju okrupnjavanje. U ovom eksperimentu je kao tekući medij dodan heptan.

### 8.2.2. Sušenje i granuliranje

Da bi se uklonio heptan, nakon mljevenja mješavina je sušena. Sušenje je provedeno postupkom destilacije u vakuumu (slika 8.3.).

Zatim je provedeno granuliranje praškaste mješavine. U tu svrhu je korišteno sito s veličinom otvora 315  $\mu\text{m}$  (slika 8.4.).



Slika 8.3. Prikaz sušenja praha uz izdvajanje heptana



Slika 8.4. Granuliranje praškaste mješavine: a) sito, b) kuglice od tvrdog metala i praškasta mješavina

### 8.2.3. Kompaktiranje

Nakon navedenih postupaka pripreme mješavine, provedeno je kompaktiranje praškaste mješavine postupkom jednoosnog kompaktiranja u kalupu. Kompaktiranje je provedeno u tvrtki „Alfa Tim d.o.o.“ Sesvete, na preši za jednoosno kompaktiranje pomoću jednoga gornjeg žiga pri sobnoj temperaturi i tlakom od 180 MPa.

### 8.2.4. Predsinteriranje

Po završetku jednoosnog kompaktiranja u kalupu prije sinteriranja provedeno je predsinteriranje uzorka kako bi se uklonio plastifikator parafin. Predsinteriranje je provedeno u peći, a temperatura predsinteriranja je iznosila 800 °C.

### 8.2.5. Sinteriranje

Sinteriranje je vrlo važan postupak, jer se njime postiže gusta i sitnozrnata mikrostruktura uzorka i to zahvaljujući zgušnjavanju praha. Da bi se postigla visoka gustoća sinteriranog tvrdog metala obično se sinteriranje provodi na visokim temperaturama uz prisustvo tekuće faze.

Sinteriranje nanostrukturiranog WC-FeNi tvrdog metala provedeno je sinter-HIP postupkom. Ovaj postupak objedinjuje sinteriranje u vakuumu i toplo izostatičko prešanje. Prvo je provedeno sinteriranje uzorka u vakuumu u vremenu od 30 minuta na temperaturi od 1450 °C (iznad eutektičke temperature) koja je osigurala stvaranje tekuće faze, a naknadno je provedeno toplo izostatičko prešanje tlakom 60 bara. Visoka temperatura sinteriranja treba osigurati više tekuće faze između čestica volframovog karbida što će rezultirati preraspodjelom volframovog

karbida i gušćim slaganjem čestica praša. Sinter HIP postupak je proveden u tvrtci „Alfa Tim d.o.o.“ Sesvete.

### 8.3. Karakterizacija uzorka

#### 8.3.1. Mjerenje gustoće

S obzirom na to da gustoća ovisi o volumnim udjelima prisutnih faza, WC i FeNi, kao i o njihovom međusobnom odnosu, gustoća sinteriranih materijala je jedno od najvažnijih svojstava te se redovito određuje. Mjerenje gustoće sinteriranog uzorka WC-FeNi provedeno je neposredno nakon njegove proizvodnje sinter HIP postupkom, na uređaju proizvođača Mettler Toledo (slika 8.5.) Archimedovom metodom [13].



a)

b)

Slika 8.5. Uređaj za mjerenje gustoće proizvođača Mettler Toledo [13]

a) pločica smještena u gornju posudu b) uređaj za mjerenje gustoće

Gustoća je određena prema normi HRN EN ISO 3369:2011 [31], koja podrazumijeva vaganje uzorka na zraku i u tekućini. Mjerenje je provedeno tako da je uzorak smješten u gornju posudu (slika 8.7.a) te mu je očitana masa na zraku. Potom je uzorak postavljen u košaricu koja je uronjena u destiliranu vodu te je očitana masa u tekućini. Iz očitanih vrijednosti masa uzorka na zraku,  $m_z$ , i u tekućini,  $m_t$ , te teorijske gustoće uzorka,  $\rho_l$ , prema jednadžbi [13]:

$$\rho = \frac{m_z \cdot \rho_1}{m_t} \quad (8.1.)$$

izračunata je gustoća sinteriranog uzorka,  $\rho$ .

### 8.3.2. Analiza polirane površine

Vrlo važan korak u analizi sinteriranih materijala, pa tako i tvrdih metala, je određivanje poroziteta. Da bi se porozitet mogao odrediti potrebno je analizirati poliranu površinu sinteriranog uzorka. Stoga je u tu svrhu proveden postupak metalografske pripreme.

Prvo je uzorak sinterirane pločice od WC-FeNi uložen u vodljivu ugljičnu masu postupkom vrućeg prešanja, a zatim dalje metalografski pripremljen prema normi HRN EN ISO 4499-1:2011 [32].

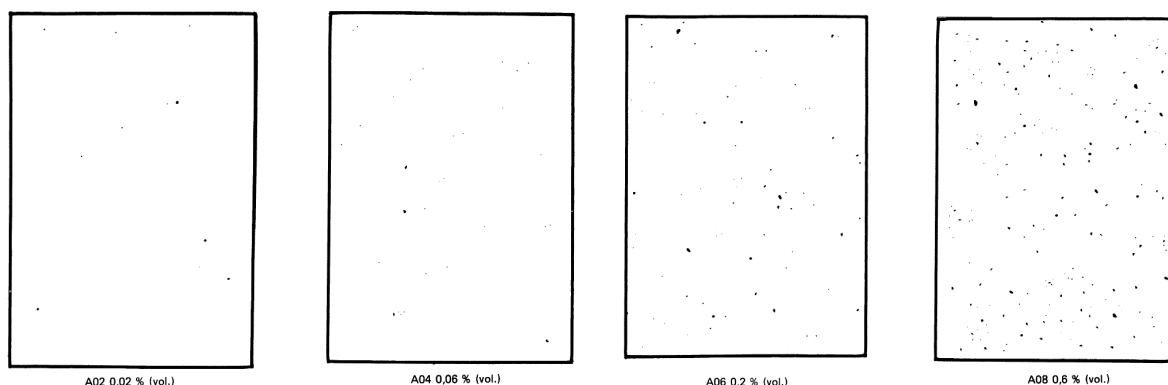
S obzirom na to da je uzorak tvrdi metal koji posjeduje izrazito visoku tvrdoću, postupak pripreme je složen i dugotrajan. Uzorak se prvo brusio i polirao, a zatim ultrazvučno čistio u acetonu i to neposredno prije same analize površine.

Analiza površine sa svrhom određivanja poroziteta sastojala se od pregleda polirane površine sinterirane pločice. Analiza je provedena na optičkom mjernom sustavu tvrdomjera (slika 8.6.) pri povećanju od 200x.



Slika 8.6. Optički mjerni sustav tvrdomjera Zwick/Roell

Dobivene mikrografije uspoređene su zatim s fotomikrografijama iz norme ISO 4505-1978 [33], koje su prikazane na slici 8.7..



Slika 8.7. Fotomikrografije poroziteta tipa A pri povećanju od 200x

Dakle, stupanj poroziteta, kako i prikazuju fotomikrografije na slici 8.7. označava se oznakama A02 za volumni udio pora 0.02%. Ako je udio pora 0.06 vol.%, porozitet se označava kao A04. Oznaka poroziteta A06 dodjeljuje se ako je volumni udio pora 0.2%, a A08 za udio pora 0.6 vol.%.

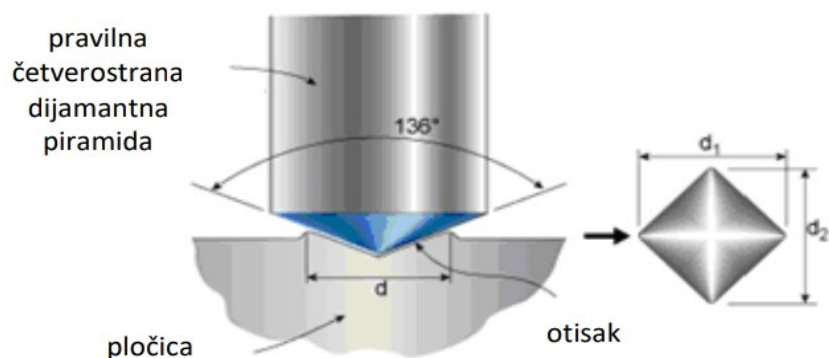
Pored poroziteta na poliranoj površini analizira se i prisutnost mikropukotina te sekundarnih faza.

S obzirom na to da se na poliranoj površini sinteriranog uzorka pomoću svjetlosnog mikroskopa mogla uočiti samo svijetla (bijela) površina, uzorak je promatran pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa s emisijom polja (FE-SEM).

### 8.3.3. Ispitivanje tvrdoće

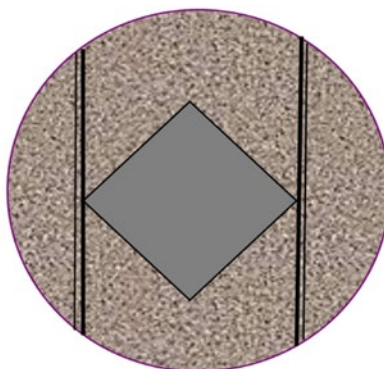
Tvrdoća je mehaničko svojstvo materijala koje predstavlja otpornost materijala ka prodiranju drugoga, znatno tvrdog tijela u njegovu površinu [24]. Tvrdoća tvrdog metala ovisi o kemijskom sastavu, mikrostrukturi, veličini zrna volframovog karbida te o količini i raspodjeli veziva.

Standardna metoda za ispitivanje tvrdoće tvrdih metala je metoda po Vickersu (slika 8.18.).



Slika 8.8. Prikaz indentora i otiska indentacije Vickersove metode [25]

Metoda ispitivanja tvrdoće tvrdih metala po Vickersu bazira se na utiskivanju indentora primjenom sile  $F$ , (N). Utiskivanje se vrši na pripremljenu površinu uzorka pri čemu ostaje otisak kvadratnog oblika. Otisak stvara indenter koji je pravilna četverostrana dijamantna piramida s kutom od  $136^\circ$  između stranica. Utiskivanje odnosno opterećenje uzorka traje 10 – 15 sekundi. U svrhu dobivanja odgovarajućih rezultata mjerenja tvrdoće fizikalne karakteristike indentora i točnost primjenjenog opterećenja moraju biti kontrolirani. Nakon rasterećenja, pomoću mjernog mikroskopa, mjere se duljine dijagonala otiska,  $d_1$  i  $d_2$  iz kojih se računskim putem dobije vrijednost tvrdoće. Pri mjerenju duljina dijagonala mjerne linije moraju biti podešene na način da dodiruju rub odnosno vrhove otiska (slika 8.9.).



Slika 8.9. Otisak dobiven Vickersovom metodom označen mjernim linijama [13]

Mjerenje tvrdoće sinerirane pločice WC-FeNi provedeno je prema normi HRN EN ISO 6507-1 [34] koja opisuje: iznos primijenjenog opterećenja, brzinu opterećenja i vrijeme primjene opterećenja. Izvođenje mjerenja tvrdoće sukladno zahtjevima norme osigurava se pouzdanost rezultata mjerenja. U tablici 8.2. navedeni su mjeriteljski i okolišni uvjeti mjerenja tvrdoće.

Tablica 8.2. Mjeriteljski i okolišni uvjeti mjerenja tvrdoće metodom po Vickersu

Mjeriteljski uvjeti		Okolišni uvjeti	
Primijenjeno opterećenje	9.807 N	Temperatura	21 °C
Brzina opterećenja	0,1 mm/s	Tlak	1050 hPa
Vrijeme primjene opterećenja	14 s	Vlažnost	-

Mjerenje tvrdoće je provedeno na uređaju prikazanom na slici 8.10.



Slika 8.10. Uređaj za ispitivanje tvrdoće metodom po Vickersu, Zwick/Roell



## 9. REZULTATI I RASPRAVA

### 9.1. Proizvodnja uzorka

U ovom radu praškasta mješavina za izradu uzorka tvrdog metala WC-FeNi pripremljena je mljevenjem polaznih prahova u kugličnom horizontalnom mlinu, uz dodatak heptana kojeg je bilo potrebno ukloniti sušenjem. Sušenje je provedeno vakuumskom destilacijom, a mješavina prahova nakon sušenja prikazana je na slici 9.1.



Slika 9.1. Mješavina prahova nakon sušenja

Nakon sušenja mješavine provedeno je granuliranje pomoću sita kojim je razdvojena praškasta mješavina od kuglica kojima je provedeno mljevenje u horizontalnom kugličnom mlinu.

Granulirana mješavina je prikazana na slici 9.2.



Slika 9.2. Granulirana praškasta mješavina

Nakon mljevenja, sušenja, granuliranja, jednoosnog kompaktiranja i predsinteriranja, uzorak nanostrukturiranog tvrdog metala WC-FeNi s dodatkom kubičnih karbida proizveden je sinter HIP postupkom. Dobiveni uzorak uložen je u vodljivu ugljičnu masu. Istraživan je gornji uzorak prikazan na slici 9.3.



Slika 9.3. Istraživani uzorak nanostrukturiranog tvrdog metala WC-FeNi

Na slici 9.3. se uočava da je sinterirani uzorak pravilnih dimenzija, bez vidljivih znakova oštećenja odnosno lomova, što znači da je s obzirom na dimenzije uzorak uspješno proizveden. Iz navedenog proizlazi da su procesni parametri, posebice tlak prešanja i temperatura sinteriranja pravilno odabrani te primijenjeni.

## 9.2. Mjerenje gustoće

Teorijska gustoća uzorka WC-FeNi iznosi  $14,43 \text{ g/cm}^3$ . Sinteriranom uzorku određena je gustoća Archimedovom metodom. Iz masa uzorka na zraku i uronjenog u destiliranu vodu te teorijske gustoće, pomoću jednadžbe (8.1.), dobivena je gustoća sinteriranog uzorka od  $14,43 \text{ g/cm}^3$ . Dakle, očito je da je postignuta 100%-tna gustoća uzorka. Iz toga proizlazi da su svi primijenjeni procesni parametri pripreme praškaste mješavine, posebice mljevenja, ali i tlak kompaktiranja te temperatura sinteriranja u sinter HIP postupku pravilno odabrani. Temeljem navedenog mogu se pretpostaviti zadovoljavajuća i druga svojstva.

S obzirom na to da je za predsinteriranje odabrana temperatura od  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , ona je bila dovoljno visoka da parafin kao plastifikator u potpunosti ispari iz sirovca. Isparavanje parafina je dovelo do povećanja volumnog udjela pora s obzirom na to da već određeni broj pora postoji između čestica praha dok se generira sinteriranje u tekućoj fazi. Vezivo ima zadatak ispuniti te pore te na taj način smanjiti poroznost. S obzirom na to da je mjerenjem gustoće ustanovljena 100%-tna vrijednost gustoće, dakle uzorak je bez pora, slijedi da je odabrano vezivo FeNi pogodno za dobivanje nanostrukturiranih tvrdih metala na bazi volfram-karbida te da se može koristiti kao alternativa do sada najviše korištenom kobaltu.

## 9.3. Analiza polirane površine

Polirana površina sinteriranog uzorka tvrdog metala WC-FeNi u svrhu određivanja poroziteta promatrana je prvo pomoću svjetlosnog mikroskopa pri povećanju od 200x. Uočena je samo bijela površina, bez defekata odnosno mikropukotina i sekundarnih faza. Usporedbom s fotomikrografijama prikazanim na slici 8.7. slijedi da se radi o potpuno homogenom uzorku bez pora te se poroznost uzorka može označiti s A02.

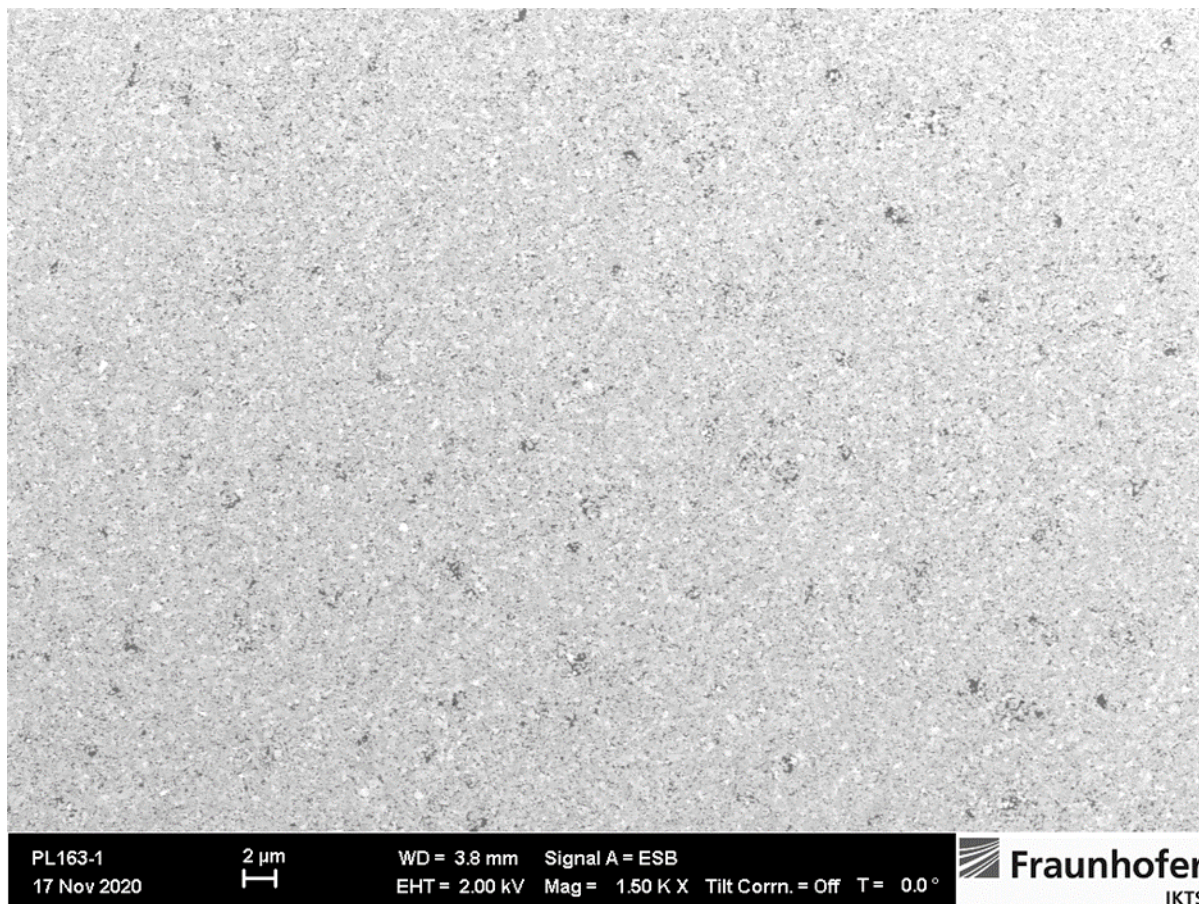
Radi detaljnijeg uvida u mikrostrukturu, polirana površina je promatrana pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa s emisijom polja pri povećanju od 1500x. Dobivena snimka mikrostrukture je prikazana na slici 9.4., a analiza je provedena u Fraunhofer IKTS, Njemačka.

Analiza prikazane snimke ukazuje na to da je polirana površina najvećim dijelom bez poroziteta, odnosno samo je na pojedinim mjestima prisutan mali broj manjih pora. Ovaj rezultat se može smatrati sukladnim onom dobivenom analizom pomoću svjetlosnog mikroskopa.

Također, analizom FE SEM snimke polirane površine jasno je da na površini nema velikih pora kao niti pukotina.

FE SEM mikrografija prikazuje jednoliku mikrostrukturu sa sitnim zrnima. Dakle, unatoč primijenjenoj visokoj temperaturi sinteriranja ( $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nije došlo do porasta zrna, a sve zahvaljujući prisustvu kubičnih karbida kao inhibitora rasta zrna. Pored toga pokazuje da u mikrostrukтури nije prisutna značajna količina vezanog ugljika kao niti krhka  $\eta$  faza. Iz jednolike

mikrostrukture očito je da je postignuta i jednolika raspodjela veziva između čestica volframovog karbida. Naime, visoka temperatura sinteriranja podrazumijeva veliku količinu toplinske energije koja osigurava bolju pokretačku silu za vezivnu fazu. Stoga su otapanje i reprecipitacija vrlo učinkoviti efekti u poboljšanju raspodjele vezivne faze, a što je rezultiralo mikrostrukturom velike gustoće.

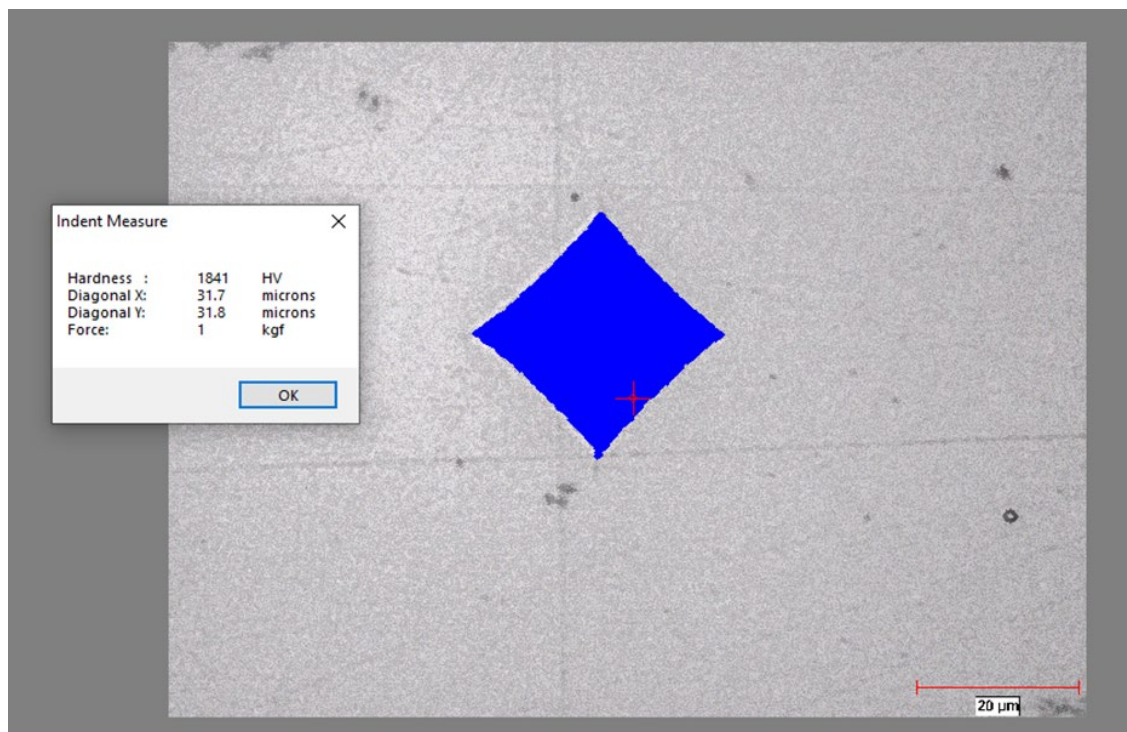


Slika 9.4. FE SEM mikrografija polirane površine sinteriranog WC-FeNi tvrdog metala

Sve navedeno ukazuje na činjenicu da je proizvedena homogena mikrostruktura sinteriranog WC-FeNi tvrdog metala.

#### 9.4. Ispitivanje tvrdoće

Tvrdoća sinteriranog uzorka WC-FeNi tvrdog metala ispitana je na poliranoj površini metodom po Vickersu primjenom sile od 9.807 N (HV1) tijekom 14 sekundi. Indentacija je provedena na 5 mjesta na poliranoj površini. Nakon svakog mjerenja, pomoću mjernog mikroskopa ugrađenog u tvrdomjer, izmjerene su duljine dijagonala iz kojih je softver u tvrdomjeru izračunao tvrdoću (slika 9.5.). Rezultati mjerenja tvrdoće su navedeni u tablici 9.1.



Slika 9.5. Mjerenje tvrdoće metodom po Vickersu

Tablica 9.1. Rezultati mjerenja tvrdoće, HV1

Redni broj mj.	Izmjerena vrijednost dijagonala			Izmjerena vrijednost tvrdoće HV1	Srednja vrijednost tvrdoće HV1
	d <sub>1</sub> , mm	d <sub>2</sub> , mm	d <sub>sr</sub> , mm		
1	0,0319	0,0316	0,0318	1836	1857
2	0,0317	0,0318	0,0318	1841	
3	0,0314	0,0312	0,0313	1896	
4	0,0316	0,0314	0,0315	1866	
5	0,0318	0,0316	0,0317	1846	

Rezultati navedeni u tablici 9.1. pokazuju vrlo visoke i ujednačene vrijednosti izmjerene tvrdoće. One iznose od 1836 do 1896 HV1. Prosječno odstupanje vrijednosti tvrdoće od njene aritmetičke sredine iznosi 22 što je samo 1.18%. Ovako mali iznos standardne devijacije odnosno jednolikosti tvrdoće ukazuje na homogenu mikrostrukturu kao rezultat pravilno odabranih procesnih parametara proizvodnje sinteriranog WC-FeNi uzorka.

Naime, iz jednolikih vrijednosti tvrdoće očito je da tijekom sinteriranja nije došlo do aglomeracije čestica što je rezultiralo homogenom mikrostrukturu. Nadalje, zbog inhibitora rasta zrna u obliku kubičnih karbida nije došlo do porasta zrna koji bi uzrokovao snižene vrijednosti tvrdoće što ukazuje na njihovu adekvatnu primjenu. Pored toga, jednolikost vrijednosti tvrdoće kao i vrlo visoke vrijednosti izmjerene su zahvaljujući i postignutoj punoj gustoći odnosno mikrostrukturi bez poroziteta.

## 10. ZAKLJUČAK

U ovom radu je postupcima metalurgije praha proizveden i karakteriziran uzorak nanostrukturiranog tvrdog metala na bazi volfram-karbida s dodatkom FeNi kao alternativnog veziva. Karakterizacija uzorka, odnosno sva mjerenja su provedena sukladno zahtjevima odgovarajućih normi.

Iz rezultata prikazanih u ovom radu može se zaključiti sljedeće:

- Za dobivanje inovativnog nanostrukturiranog tvrdog metala na bazi volfram-karbida korišteno je alternativno vezivo FeNi.
- Parametri postupka mljevenja polaznih nanoprahova u kugličnom mlinu su dobro odabrani rezultat čega je homogena praškasta mješavina.
- Kompaktiranje praškaste mješavine je provedeno optimalnim tlakom što je rezultiralo kompaktnim sirovcem te sinteriranim komadom pravilnih dimenzija.
- Predsinteriranje je provedeno na temperaturi od 800 °C što je bilo dovoljno visoko za potpuno isparavanje parafina koji je imao ulogu plastifikatora.
- Odabrani su optimalni parametri sinteriranja sinter HIP postupkom (1450 °C, 30 minuta, 60 bara) koji su rezultirali kompaktnim i homogenim sinteriranim uzorkom.
- Gustoća sinteriranog uzorka određena Archimedovom metodom iznosi 14,43 g/cm<sup>3</sup> što je 100% gustoće tvrdog metala WC-FeNi.
- Odabrano vezivo FeNi kao alternativa najčešće korištenom kobaltu osiguralo je postizanje 100%-tne gustoće sinteriranog uzorka.
- Svjetlosnom mikroskopijom u mikrostrukturi poliranog uzorka nisu uočeni nikakvi defekti poput pora ili pukotina, dok je pretražnom elektronskom mikroskopijom s emisijom polja uočen vrlo mali broj manjih pora. Mikropukotine nisu uočene.
- Mjerenja tvrdoće poliranog sinteriranog uzorka metodom po Vickersu (HV1) pokazala su vrlo visoke vrijednosti, prosječno 1857 HV1. Također, mjerenja tvrdoće na različitim mjestima po površini pokazala su vrlo ujednačene iznose koji su rezultat homogene mikrostrukture i primjene kubičnih karbida kao inhibitora rasta zrna.
- Konačno, nanostrukturirani tvrdi metal na bazi volfram-karbida s alternativnim FeNi vezivom je uspješno proizveden.

## LITERATURA

- [1] F. Thümmeler, R. Oberacker, An Introduction to Powder Metallurgy, The Institute of Materials, London, 1993.
- [2] S.A. Tsukerman, Powder Metallurgy, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1965.
- [3] M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, Metalurgija praha, BMG, Beograd, 1998.
- [4] ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1998.
- [5] Lj. Slokar, Metalurgija praha i sinter materijali, Skripta, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [6] T. Tsutsui, Recent Technology of Powder Metallurgy and Applications, Hitachi Chemical Technical Report No.54
- [7] Jakob Kübarsepp: Technology of full density powder materials and products, Institute of Materials Engineering, Tallinn University of Technology, 2015.
- [8] G.S. Upadhyaya, Powder Metallurgy Technology, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2002.
- [9] [https://www.google.hr/search?q=ball+milling&rlz=1C1TEUA\\_enHR505HR510&es\\_sm=122&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAcQ\\_AUoAWoVChMIIdq3vPKwyAIVSD0UCh0V6Aip&biw=1366&bih=667#imgrc=WSyEVfNndxVYCM%3A](https://www.google.hr/search?q=ball+milling&rlz=1C1TEUA_enHR505HR510&es_sm=122&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMIIdq3vPKwyAIVSD0UCh0V6Aip&biw=1366&bih=667#imgrc=WSyEVfNndxVYCM%3A) (20.12.2021.)
- [10] P.C. Angelo, R. Subramanian: Powder Metallurgy: Science, technology and Applications, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2008.
- [11] <https://www.everysingletopic.com/ball-mill-highly-efficient-grinding-and-milling-machine/> (20.12.2021.)
- [12] <http://dir.indiamart.com/beawar/ball-mills.html> (20.12.2021.)
- [13] T. Aleksandrov Fabijanić, Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [14] <http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/nanotechnology/nano02.htm> (15.12.2021.)
- [15] M.P. Groover, Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials Processes, and Systems, John Wiley & Sons, Inc., 4th edition, USA, 2010.
- [16] D. Whittaker, Introduction to Powder Metallurgy, The Process and its Products, EPMA, Shrewsbury, UK, 2008.

- [17] S. Kalpakjian, S.R. Schmid, Manufacturing Engineering and Technology, 6th edition in SI units, Prentice Hall, Singapore, 2009.
- [18] T. Filetin, Suvremeni materijali i postupci, HDMT, Zagreb, 2005.
- [19] <http://riad.pk.edu.pl/~mnykiel/iim/KTM/MP/DOWNLOAD/pdf/CHAPT06.PDF>  
(12.12.2021.)
- [20] Gopal S. Upadhyaya: Cemented Tungsten Carbide: Production, Properties and Testing, Noyes Publications, 1998.
- [21] [http://thelibraryofmanufacturing.com/pressing\\_sintering.html](http://thelibraryofmanufacturing.com/pressing_sintering.html) (5.12.2021.)
- [22] P. Ramakrishnan, History of Powder Metallurgy, Indian Journal of History of Science, 18 (1):109-114, 1983.
- [23] B. Roebuck, M. Gee, E.G. Bennett, R. Morrell, Centre for Materials Measurement and Technology, NPL: A National Measurement Good Practice Guide No. 20, Mechanical Tests for Hardmetals, Crown Copyright 1999.
- [24] M. Franz: Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.
- [25] <http://www.twi.co.uk/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074>  
(12.12.2021.)
- [26] C.M. Fernandes, A.M.R. Senos: Cemented carbide phase diagram: A review, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29 (2011) 4, 405-418
- [27] G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich. G. Leitner: Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 20 (2002), 3-22
- [28] Z. Yao, J.J. Stiglich, T.S. Sudarshan: Nano-grained Tungsten carbide-Cobalt (WC-Co), Mater Modif 1999:1-27
- [29] T. Aleksandrov Fabijanić, M. Kurtela, I. Škrinjarić, J. Pötschke i M. Mayer, Electrochemical Corrosion Resistance of Ni and Co Bonded Near-Nano and Nanostructured Cemented Carbides, Metals, 10 (2020) 224, 1-12
- [30] M. Sakoman, D. Čorić i M. Šnajdar Musa, Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of TiBN Coatings on Nanostructured Cemented WC-Co, Metals, 10 (2020) 1680, 1-23
- [31] HRN EN ISO 3369:2011 - Npropusni sinterirani metalni materijali i tvrdi metali - Određivanje gustoće, 2011.



[32] HRN EN ISO 4499-1:2011 - Metalografsko određivanje mikrostrukture - 1. dio: Fotomikrografija i opisivanje, 2011.

[33] ISO 4505:1978 – Metalografsko određivanje poroznosti i nevezanog ugljika, 1978.

[34] HRN EN ISO 6507-1:2018 - Metalni materijali - Ispitivanje tvrdoće prema Vickersu - 1. dio: Metoda ispitivanja, 2018.

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci :

Ime i prezime: Zvonimir Petrović  
Datum i mjesto rođenja: 15.04.1993., Zagreb  
Adresa : Ljubuška ulica 14., 10040 Zagreb  
Telefon : 0919516297  
E-mail : [zvonimir93.p@gmail.com](mailto:zvonimir93.p@gmail.com)

### Obrazovanje :

2000. – 2008. – Osnovna škola Mato Lovrak, Zagreb  
2008. – 2012. – I. TEHNIČKA ŠKOLA TESLA, Zagreb, Elektrotehničar  
2012. – 2018. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo  
2018. – 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 :

#### JEDAN SMJER d.o.o. | SVIBANJ 2021 – do danas

- Studentski posao, posao dostave

#### GENERAL LOGISTICS SYSTEMS CROATIA d.o.o. | OŽUJAK 2020 – SIJEČANJ 2021

- studentski posao, skladišni radnik (utovar, istovar i sortiranje paketa)

#### KONZUM PLUS d.o.o. | LISTOPAD 2019 – VELJAČA 2020

- studentski posao, rad u trgovini na blagajni, usluživanje kupaca, slaganje robe, održavanje radnog prostora čistim

#### KONČAR-METALNE KONSTRUKCIJE d.d. | OŽUJAK 2017 – TRAVANJ 2017

- studentski posao, zaprimanje reklamacija na transformatorima, otvaranje naloga za servis

#### KAUFLAND HRVATSKA k.d. | STUDENI 2015 – SRPANJ 2019

- studentski posao, rad u trgovini na blagajni, usluživanje kupaca, slaganje robe, održavanje radnog prostora čistim

#### SPORT VISION d.o.o. | LISTOPAD 2015 – PROSINAC 2015

- studentski posao, skladišni radnik

#### BLITZ-CINESTAR d.o.o. | STUDENI 2014 – KOLOVOZ 2015

- prodaja ulaznica, hrane i pića

## **LEDO d.d. | 2013 – 2014**

- studentski posao, sezonski radnik u proizvodnji

### **Ostale vještine :**

- želja za učenjem i stjecanjem novih vještina
- razvijene dobre komunikacijske i prezentacijske vještine tijekom obrazovanja i rada
- iskustvo rada kako samostalno tako i u timu tijekom obrazovanja i rada
- sposobnost prilagođavanja promjenama
- vozačka dozvola (B kategorije)