

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

METALURGIJA PRAHA I SINTER MATERIJALI

-skripta-

doc. dr.sc. Ljerka Slokar

Sisak, 2015.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Povijest metalurgije praha	1
1.2. Definicije osnovnih pojmova	3
1.3. Primjena i prednosti metalurgije praha	5
2. PROIZVODNJA PRAHA	7
2.1. Mehanički postupci proizvodnje praha	8
2.1.1. Proces mljevenja praha	8
2.1.2. Mehaničko legiranje	14
2.1.3. Strojna obrada	16
2.2. Elektrolitičke tehnike	16
2.3. Kemijske tehnike	18
2.3.1. Redukcija oksida metala	18
2.3.2. Hidrid-dehidrid postupak	20
2.3.3. Postupak reakcijske sinteze	21
2.3.4. Taloženje iz otopine soli metala	22
2.3.5. Isparavanje – kondenzacija	22
2.4. Atomizacija	23
2.4.1. Atomizacija vodom	24
2.4.2. Atomizacija plinom	27
2.4.3. Centrifugalna atomizacija (Atomizacija rotirajućom elektrodom)	29
2.4.4. Atomizacija u vakuumu	31
2.5. Dobivanje specifičnih i ultradisperznih metalnih prahova	34
3. KARAKTERIZACIJA PRAHOVA	35
3.1. Uzimanje uzoraka	36
3.2. Određivanje oblika čestica, specifične površine, međučestičnog trenja	36
3.2.1. Struktura čestica praha	37
3.2.2. Oblik čestica praha	39
3.2.3. Veličina čestica praha	40
3.2.4. Raspodjela veličine čestica	42

3.2.4.1.	Mikroskopska analiza	44
3.2.4.2.	Analiza pomoću sita	46
3.2.4.3.	Sedimentacijska analiza	48
3.2.4.4.	Ostale tehnike za određivanje veličine zrna i raspodjele veličine čestica	50
3.2.5.	Međučestično trenje	51
3.2.6.	Viskoznost i gustoća prahova	51
3.2.7.	Analiza specifične površine prahova	54
3.3.	Kemijska karakterizacija	57
3.3.1.	Kemijska svojstva praha	57
4.	PRIPREMA PRAHOVA I KOMPAKTIRANJE	58
4.1.	Fenomenologija i teorijske osnove kompaktiranja	58
4.2.	Miješanje i umiješavanje prahova	59
4.2.1.	Miješanje prahova	60
4.2.2.	Ostale pripremne operacije	62
4.3.	Konvencionalno kompaktiranje	63
4.4.	Utjecaj karakteristika praha i tehnologije	68
4.5.	Hladno izostatsko prešanje	69
5.	SINTERIRANJE	71
5.1.	Teorija sinteriranja	71
5.2.	Sinteriranje u čvrstoj fazi	74
5.3.	Sinteriranje u prisustvu tekuće faze	77
5.4.	Atmosfere za sinteriranje	80
5.5.	Peći za sinteriranje	82
5.6.	Postupci postizanja teorijske gustoće	83
5.6.1.	Injekcijsko prešanje metala	84
5.6.2.	Vruće izostatsko prešanje	86
5.6.3.	Kompaktiranje valjanjem	91
5.6.4.	Kovanje praha	92

5.6.5. Ekstruzija praha	93
5.7. Utjecaj sinteriranja na svojstva	95
6. SINTER MATERIJALI	97
6.1. Tvrdi metali	97
6.2. Sinter materijali na bazi željeza	99
6.3. Sinter materijali na bazi bakra	102
6.4. Sinterirane superlegure	104
6.5. Sinter materijali na bazi lakih metala	104
6.5.1. Sinterirane legure aluminija	104
6.5.2. Sinterirane legure titana	105
6.6. Sinterirani keramički materijali	107
6.7. Sinterirani kompozitni materijali	111
7. KARAKTERIZACIJA KOMPAKTA	112
7.1. Mikrostruktura	112
7.2. Mehanička svojstva	112
7.2.1. Tvrdća	113
7.2.2. Vlačna čvrstoća	114
7.2.3. Savojna čvrstoća	114
7.2.4. Žilavost	115
7.2.5. Zamor materijala	116
7.2.6. Lom materijala	116
7.3. Fizikalna svojstva	116
7.4. Otpornost na koroziju	117
7.5. Ovisnost prah-tehnologija-svojstva	118
8. LITERATURA	121

1. UVOD

Metalurgija praha je novija, ali izuzetno važna grana moderne industrije. Svoj razvoj može zahvaliti velikim prednostima pred drugim granama. Metalurgija praha osigurava praktična rješenja problema vezanih za proizvodnju materijala s visokim talištem, te je postala osnova za proizvodnju metala otpornih na visoke temperature kao i reznih alata ekstremno visoke tvrdoće. Takve metale nije moguće taliti u industrijskim agregatima, jer je teško pronaći peć u kojoj se mogu postići visoke temperature (npr. talište volframa je 3400 °C) ili koja neće reagirati s metalom ili smjesom koja se tali. Metalurgija praha omogućava proizvodnju legura iz metala koji nisu međusobno topljivi jedan u drugome, odnosno čija se talina ne može pripremiti uobičajenim metodama [1].

Poznato je da se danas većina metala i legura, npr. čelici, aluminij, bronca, mesing i dr., dobivaju klasičnim postupcima taljenja i lijevanja. Metalurgija praha ne obuhvaća taljenje kao polaznu fazu, već se do proizvoda dolazi putem konsolidacije prahova metala (ili legura), a dobiveni komadi se toplinski tretiraju u odgovarajućim pećima ispod temperature taljenja (proces nazvan sinteriranje), nakon čega sadrže veći ili manji postotak poroziteta ili postižu punu gustoću. Stoga određene karakteristike polaznog praha, te parametri procesa kompaktiranja i sinteriranja imaju izuzetan značaj za kompletan postupak izrade proizvoda metalurgijom praha, kao i utjecaj na svojstva finalnog proizvoda [2].

Današnji suvremeni materijali dobivaju se optimiranjem sastava i mikrostrukture materijala prema željenim svojstvima. Metalurgija praha pruža velike mogućnosti za ostvarenje takvog pristupa proizvodnji materijala i dijelova. Ona danas obuhvaća ne samo proizvodnju metalnih, nego i nemetalnih prahova, te oblikovanje dijelova iz takvih prahova postupkom sinteriranja, odnosno srašćivanja. Godišnja proizvodnja prahova metala i legura u svijetu iznosi više od 1 300 000 t od toga polovica u SAD, a tržišna vrijednost proizvoda metalurgije praha prelazi 3,7 milijardi \$ godišnje. Metalurgija praha je postala usporediva s lijevanjem, kovanjem, strojnom obradom, prvenstveno iz razloga što se relativno složeni dijelovi mogu izraditi iz visoko-čvrstih i tvrdih legura. Njome se mogu ekonomično masovno proizvoditi dijelovi jednako u količini od 5000 komada/godišnje i 10 milijuna/godišnje [3-5].

1.1. Povijest metalurgije praha

Princip oblikovanja metalnih predmeta metalurgijom praha iz praškastih materijala bez taljenja potječe još od ranih civilizacija. Naime, drevni Egipćani su 3000 g.pr.n.e. izrađivali željezne implantate, dok je u Grčkoj izrada dijelova od željeza bila raširena 800 – 600 g.pr.n.e. Izrada velikih objekata bila je dobro poznata Indijcima (300 g.n.e.), a dokaz tome je čuveni željezni potporanj mase 6 tona u Delhiju. Svi ovi dijelovi proizvodili su se direktnom redukcijom oksida, bez taljenja.

Značajan razvoj metalurgije praha dogodio se početkom 19. st. pri dobivanju platine, za što su zaslužni Wollaston u Engleskoj i Sobolevskiy u Rusiji. To je dovelo do „moderne renesanse“ u metalurgiji praha na početku 20. st., te proizvodnje žarulja s volframovom niti. Edison i Swan su izumom električne žarulje suštinski doprinijeli brzom napretku ovog područja [6].

Sredinom 1920-tih godina uočena je potreba za dvama proizvodima metalurgije praha koji su postavili obrazac budućeg razvoja industrije i tehnologije. Prvi je bio tvrdi proizvod, otporan na trošenje, poznat kao tvrdi metal, a proizveden je kompaktiranjem i sinteriranjem

smjese prahova volframovog karbida i 15% kobalta. Prvobitno se koristio za izradu kalupa za izvlačenje žica, a kasnije je široku primjenu pronašao u obradi metala, bušenju stijena, te za izradu kalupa primjenjivih na visokim temperaturama. Razvijeni su i brojni novi sastavi uključujući i one s dodatkom karbida drugih metala s visokim talištem, poput tantala i titana.

Drugi važan događaj bio je u kasnim 1920-tim, kada je razvijena porozna bronca za samo-podmazujuće ležajeve. Ona je proizvedena iz smjese sastavljene od 90% bakra i 10% kositra, a u nekim slučajevima dodana je i mala količina grafita. Smjesa prahova je kompaktirana i sinterirana u oblik kositrene bronce s vrlo malom promjenom dimenzije i s poroznošću do 35%. Konačna dimenzija unutar tolerancija zahtjevanih za ležajeve postignuta je kompaktiranjem poluproizvoda u kalupu zadanih dimenzija, te sinteriranjem nakon čega je provedena impregnacija uljem.

Prvi sinterirani željezni proizvod nastao je krajem 1930-tih kada je prepoznato da je proizvodnja poroznih ležajeva osnova za izradu inženjerskih komponentni gotovog konačnog oblika [7]. U tablici 1.1. prikazan je povijesni pregled razvoja metalurgije praha.

Tablica 1.1. Razvoj metalurgije praha [8]

Godina	Razvoj	Zemlja
3000 g.pr.n.e.	„spužvasto željezo“ za izradu alata	Egipat, Afrika, Indija
1200 g.n.e.	Cementacija platine	Južna Amerika (Inka)
1781.	Pt-As legura	Francuska, Njemačka
1790.	Proizvodnja kemijskih posuda od Pt-As legura	Francuska
1822.	Prah platine oblikovan u čvrsti ingot	Francuska
1826.	Visoko-temperaturno sinteriranje otpreska praha platine na komercijalnoj bazi	Rusija
1829.	Wollaston-ova metoda proizvodnje Pt-kompakta iz Pt-spužve (osnova moderne metalurgije praha)	Engleska
1830.	Sinteriranje otpresaka različitih metala	Europa
1870.	Patentirani materijali za ležajeve proizvedeni iz prahova metala	SAD
1878-1900.	Žarulje sa žarnim nitima	SAD
1915-1930.	Tvrđi metali	Njemačka
Rane 1900.	Kompozitni metali, porozni metali i metalni filteri	SAD
1920-te	Samopodmazujući ležajevi (u komercijalnoj upotrebi)	SAD
1940-te	Tehnologija praha željeza	Središnja Europa
1950-te i 1960-te	Kovani i disperzijom očvršnuti proizvodi metalurgije praha	SAD
1970-te	Vruće izostatsko prešanje, alatni čelici i superplastične superlegure	SAD
1980-te	Tehnologija brzog skrućivanja i injekcijskog prešanja praha	SAD
1990-te	Intermetalni spojevi, kompoziti, nano-prahovi, vruće kompaktiranje	SAD, Engleska

Metalurgija praha se još naziva „izgubljena umjetnost“. Za razliku od gline i drugih keramičkih materijala, umjetnost oblikovanja i pečenja praktičnih ili dekorativnih metalnih predmeta samo se povremeno primjenjivala tijekom ranije povijesti. Sinteriranje metala nakon toga bilo je potpuno zaboravljeno, da bi opet oživjelo u Europi krajem 18. st., kada su zabilježene različite metode proizvodnje praha platine (Tablica 1) [8].

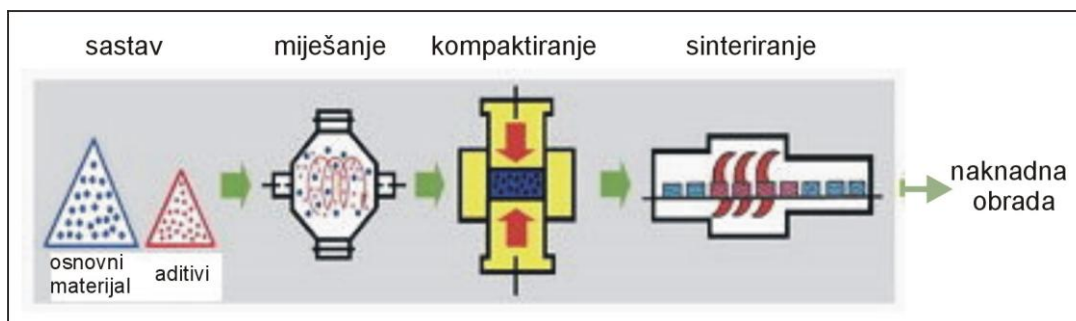
1.2. Definicije osnovnih pojmova

Metalurgija praha (*engl. powder metallurgy*) može se definirati kao tehnologija proizvodnje praha i gotovih dijelova zagrijavanjem prethodno kompaktiranog praha tek nešto ispod temperature taljenja [9].

Metalurgija praha je proces u kojem se čvrsti metal, legura ili keramika u obliku čestica maksimalnog promjera 150 μm prevodi u inženjersku komponentu unaprijed određenog oblika i svojstava koja joj omogućuje upotrebu u većini slučajeva bez daljne obrade.

Općenito, postupci metalurgije praha sastoje se od četiri osnovne tehnološke operacije (slika 1.1.):

- proizvodnje praha,
- stvaranja mješavine prahova,
- kompaktiranja praha i
- sinteriranja, koje uključuje zagrijavanje do temperature ispod tališta glavnog konstituenta kada čestice praha gube svoj identitet kroz proces interdifuzije, te se postižu tražena svojstva [7,8].



Slika 1.1. Osnovni procesi metalurgije praha [10]

Postupci metalurgije praha općenito se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine:

1. konvencionalni postupci
2. postupci kojima se postižu pune gustoće.

Konvencionalne postupke metalurgije praha karakteriziraju osnovne tehnološke operacije prikazane na slici 1.2.. Konvencionalnim postupcima sinteriranja dobivaju se proizvodi različitih mješavina prahova i najčešće su korišteni postupci proizvodnje gotovih dijelova metalurgijom praha. Tijekom svake od prikazanih operacija čitav niz čimbenika treba uzeti u obzir kako bi se u konačnici dobio proizvod odgovarajućih karakteristika [8].



Slika 1.2. Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha [8]

Nakon izbora polaznih prahova i aditiva prva je tehnološka operacija mljevenje/miješanje praha osnovnog materijala i matrice, uz dodatak tekućeg medija, kako bi se smanjilo trenje između čestica praha i bubnja u mlinu. Postupak miješanja praha obuhvaća i proces sušenja mješavine, pri kojem se uklanja tekući medij. Nakon procesa miješanja, u cilju što bolje mogućnosti oblikovanja gotovog proizvoda, provodi se plastifikacija kako bi se prah doveo u stanje tečenja. Granuliranje praha također je vrlo često, no to nije prikazano prikazanim hodogramom.

Kompaktiranje praha provodi se u kalupu primjenom vertikalnoga kretanja žiga, čime se stavljaju ograničenja na dimenzije i oblik gotovog proizvoda. Za većinu postupaka preporučena je proizvodnja dijelova maksimalne površine kompaktiranja 160 cm^2 , debljine oko 75 mm i težine približno 2,2 kg, iako se u praksi bilježi dobivanje dijelova većih dimenzija. Nakon kompaktiranja provodi se postupak sinteriranja u pećima različitih atmosfera. Primijenjeni mehanizmi sinteriranja ovisit će o maksimalnoj temperaturi ciklusa sinteriranja, koja je određena metalurškim promjenama tijekom procesa sinteriranja te promjenama dimenzija i oblika gotovog proizvoda. Prilikom sinteriranja mogu biti primijenjena dva različita mehanizma sinteriranja - sinteriranje u čvrstoj i sinteriranje u tekućoj fazi. Sinteriranje u čvrstoj fazi karakterizira vrlo mala promjena volumena i dimenzija, te dobra kontrola tolerancija kao posljedica slabog zgušnjavanja. Navedeni mehanizam koristi se uglavnom za sinteriranje čelika, gdje su promjene dimenzija tijekom postupka sinteriranja manje od 0,3 %. Suprotno tome, sinteriranje u prisustvu tekuće faze karakterizira značajno povećanje gustoće, velike promjene volumena i dimenzija te slabija kontrola tolerancija. Primjenjuje se za razne sustave legura, primjerice tvrde metale gdje su promjene dimenzija tijekom procesa sinteriranja u rasponu od 18 – 26 %. Konačne karakteristike gotovog proizvoda ovisit će o svim navedenim operacijama postupaka metalurgije praha [8,11,12].

Razlog primjene nekih postupaka metalurgije praha (npr. vruće izostatsko prešanje – HIP postupak, hladno izostatsko prešanje – CIP postupak) jest eliminacija poroziteta, koja se zahtijeva za pojedina područja primjene, kao i za primjene pri većim opterećenjima gdje su pore koncentrirani naprezanja. Karakteristika je većine postupaka istovremena primjena topline i tlaka. Postupci se primjenjuju za dobivanje sljedećih skupina materijala: strukturna

keramika, visoko temperaturni kompoziti, dijamantni alati, alatni čelici, tvrdi metali, Ni-superlegure, korozijski postojane legure, kao i proizvodi od nisko ugljičnih čelika. Danas se sve više u znanstvenoistraživačke svrhe kombiniraju različiti postupci kako bi se postiglo poboljšanje svojstava. Tijekom postupaka potpunog zgušnjavanja dolazi do potpune eliminacije pora trima mehanizmima:

1. plastično tečenje – javlja se kada vrijednost naprezanja prijeđe vrijednost vlačne čvrstoće praha.
2. puzanje – javlja se kada su vrijednost naprezanja i temperatura visoke, a brzina zgušnjavanja ovisi o brzini penjanja dislokacija.
3. difuzija između granica zrna i kristalne rešetke – javlja se kada je difuzija visoko osjetljiva na porast temperature pri čemu ona ima najznačajniji utjecaj na brzinu zgušnjavanja [13,14].

1.3. Primjena i prednosti metalurgije praha

Metalurgija praha se primjenjuje za proizvodnju visokokvalitetnih dijelova poboljšanih svojstava raznih područja primjene. Upotrebom novih prahova, izuzetne čistoće i znatno manje veličine zrna, kao i primjenom novih postupaka, omogućena je proizvodnja gotovih dijelova izuzetnih mikrostrukturnih karakteristika i mehaničkih svojstava [8].

Tijekom zadnjih desetljeća tehnike proizvodnje prahova znatno su napredovale. Nove vrste prahova superiornih karakteristika omogućavaju proizvodnju većih i čvršćih materijala. Stoga je danas moguće proizvesti legure s jednolikom mikrostrukturom i izvrsnim svojstvima. Metalurgijom praha ekonomično se mogu proizvesti i višefazni kompoziti širokog raspona kombinacije svojstava. Neravnotežni materijali poput amorfnih, mikrokristaliničnih ili metastabilnih legura također se proizvode metalurgijom praha.

Najveću primjenu dijelovi proizvedeni metalurgijom praha imaju u automobilske industriji. Međutim, sve se više upotrebljavaju i u informatičkoj, vojnoj, sportskoj, zrakoplovnoj industriji itd.

Kada se zahtijevaju čvrstoća, otpornost na trošenje ili rad na visokim temperaturama koje premašuju mogućnosti lijevanih legura, primjenjuje se metalurgija praha. Ona pruža veću preciznost uz eliminaciju većine ili svih naknadnih strojnih obrada potrebnih kod odljevaka. Također, njenom primjenom izbjegavaju se različiti defekti koji nastaju prilikom lijevanja (šupljine, porozitet, uključci). [8,14]

Metalurgijom praha se proizvode slijedeće grupe materijala na bazi metala i legura:

1. Metali s visokim talištem, kao što su: volfram, molibden, tantal i niobij iz VIa i Va grupe periodnog sustava elemenata, zatim vrlo reaktivni metali poput titana, cirkonija i hafnija iz IVa grupe. Ovi metali su se zbog izuzetno visokih temperatura taljenja i visoke osjetljivosti na atmosferu u pećima, iz tehnoloških razloga, mogli proizvoditi isključivo postupkom sinteriranja.

2. Tvrdi metali na bazi volfram-karbida, titan-karbida, tantal-karbida te kobalt isključivo se proizvode postupcima metalurgije praha.

3. Metali koji se međusobno ne legiraju (uslijed velikih razlika u temperaturama taljenja, ne miješaju se u tekućem stanju i dr.) mogu se putem sinteriranja proizvesti u tzv. pseudo-legure. Ovoj grupi materijala pripadaju materijali za kontakte, volfram-bakar, volfram-srebro, srebro-kadmij-oksidi i dr. Postupak izrade ovih „legura“ obuhvaća ili sinteriranje smjese odgovarajućih prahova ili infiltriranje niže taljivom komponentom predsinteriranog poroznog skeleta komponente s višim talištem. Na sličan način se mogu praviti i druge kombinacije

međusobno nelegirajućih komponenata koje objedinjavaju čitav niz varijanti svojstava polaznih materijala. Osim već spomenutih, ovoj grupi materijala pripada i čitav niz drugih: dijamant-metalni materijali, odnosno brusne ploče (za brušenje tvrdih površina), metal-ugljične četkice, materijali otporni na trošenje (kvačila, kočnice), zatim kombinacije nemetala i metala (tvrdi metali s vezivnom fazom), kermeti, kompoziti, metal-keramika, disperzijski ojačani materijali i dr.

4. Većina materijala u sinteriranom stanju je manje ili više porozna. Često je ovakvo stanje nepovoljno, međutim, postoji grupa produkata kod kojih je određena količina poroznosti osnovni zahtjev s aspekta primjene. To su, prije svega, razne vrste filtera za tekućine i plinove, porozne elektrode, dijafragme, katalizatori, porozni emiteri na bazi volframa, klizni ležajevi i dr. Ovakvi materijali se mogu proizvesti isključivo postupkom sinteriranja.

5. Određena grupa proizvoda se danas u velikoj mjeri proizvodi postupcima metalurgije praha, iz jednostavno komercijalnih razloga. Ovo se odnosi prvenstveno na velike serije komada relativno manjih dimenzija. To su proizvodi na bazi sinteriranog željeza i čelika, sinterirani magneti i proizvodi na bazi lakih (aluminij, magnezij) i obojenih metala (bronca, mesing, monel i dr.), koji najveću primjenu imaju u automobilske industriji i u proizvodnji dijelova za strojnu obradu. U svim ovim slučajevima metalurgija praha nije jedini primjenljivi postupak (mogu se proizvoditi i klasičnim metalurškim postupcima), ali pored već spomenutog komercijalnog efekta, ovi proizvodi pokazuju i neke druge prednosti.

Prednosti primjene postupaka metalurgije praha su:

- postiže se jednolika sitnozrnata mikrostruktura,
- postižu se točne dimenzije gotovih proizvoda,
- moguća je proizvodnja dijelova smjese međusobno netopljivih metala, smjese keramike i metala, komponenata u čistom obliku,
- moguća je proizvodnja dijelova gotovog ili skoro gotovog oblika bez naknadne obrade odvajanjem čestica,
- mogu se oblikovati metali koje je nemoguće oblikovati drugim postupcima,
- moguće je proizvesti jednostavne i složene oblike,
- moguća je proizvodnja dijelova željenog stupnja poroziteta,
- automatizacijom procesa moguće je postići veliku produktivnost,
- postiže se visoki stupanj iskoristivosti materijala,
- postižu se bolja magnetska svojstva,
- moguće je razviti materijale novih mikrostruktura,
- zelena tehnologija, ušteda energije i troškova proizvodnje,

a nedostaci su:

- visoka cijena polaznih prahova,
- visoka cijena potrebne opreme i alata,
- skupa i složena izrada kalupa za oblikovanje praha tijekom postupka kompaktiranja,
- otežano rukovanje prahovima,
- zahtijeva se stroga kontrola svih segmenata proizvodnje,
- zahtijeva se skladištenje i rukovanje prahom u čistoj okolini kompaktiranja,
- moguća je pojava poroziteta i oksidacije, što ima za posljedicu slabljenje mehaničkih svojstava,
- oblici i dimenzije gotovih proizvoda su ograničeni,
- postižu se razlike u gustoći gotovih dijelova u slučaju jednoosnog kompaktiranja,
- iskoristivo i ekonomično je jedino za velikoserijsku proizvodnju [8].

Dakle, metalurgija praha je ekološki prihvatljiva grana moderne industrije kojom se proizvode komponente visoke kvalitete, gotovo konačnog oblika s homogenim i reproducibilnim svojstvima bez gubitka materijala [7,15].

Moderna tehnologije je nezamisliva bez proizvoda metalurgije praha za različita područja primjene koja se svakodnevno šire. Na primjer, spirala električne žarulje napravljena je od praha volframa. Suvremeni rezni alati izrađeni od tvrdih legura postupcima metalurgije praha doveli su do prave revolucije u procesima obrade metala kao i u rudarstvu. Naime, brzina obrade metala povećala se 10 puta. Metalurgija praha se uspješno koristi za proizvodnju materijala od kojih se izrađuju zupčanci, ležišta, lančanci itd. Također se primjenjuje za izradu dijelova kako od najtežih metala (volframa, urana), tako i od najlakših (berilija, poroznog aluminijsa). Iz prahova metala mogu se proizvesti materijali različitih svojstava [1].

2. PROIZVODNJA PRAHA

Proizvodnja prahova metala jedna je od najvažnijih osnova za cijelo područje metalurgije praha, budući da za dobivanje sinteriranih proizvoda željenih karakteristika polazni materijal, odnosno prah metala ili legure često ima presudan značaj. U tablici 2.1. prikazani su najvažniji procesi proizvodnje prahova različitih metala i njihova primjena [2].

Tablica 2.1. Postupci proizvodnje prahova metala i primjena [2]

Postupak	Prah	Veličina čestica, μm	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	Dijelovi strojeva iz sinteriranog čelika, dijelovi za kemijsku industriju; u nuklearnoj tehnici, porozni ležajevi, tvrdi metali, teškotaljivi metali, sinter magneti, laki metali, amalgami...
Elektrolitički	Fe, Cu, Sn, Pb; Ta, Nb, Ti, Th, Zr, V	0,1 - 30	Kemijska industrija, nuklearna tehnika, porozni materijali, visokovakuumski materijali, sinterirani nosači, sinterirani čelik
Kemijski	Zn, MoO_3 ; 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, bimetali, vakuumski materijali, sinter magneti, čisti metali, kontaktni materijali, u kemijskoj industriji, porozni ležajevi, obojeni metali, kompoziti...
Atomizacija	Fe, Cu, Al, Ni, Ag, Ti, Sn, Zn, Bi, Cd, Au Bronca, mesing, predlegirani i legirani prahovi	10 - 500	Sinter magneti, laki metali, porozni materijali, amalgami, elektromaterijali, sinterirani čelik, nuklearna tehnika, obojeni metali...

Danas je velika pozornost usmjerena ka dobivanju prahova sa česticama submikronskih veličina, koje se primjenjuju za proizvodnju sinteriranih materijala, magnetskih uređaja za memoriranje podataka itd. Oni se proizvode kombiniranjem različitih procesa u koje su uključene i metode poput isparavanja i kondenzacije, odnosno taloženja iz plinovite faze. Suprotno mehaničkim tehnikama, ove metode omogućavaju proizvodnju prahova s kontroliranom veličinom zrna i kontroliranim svojstvima praha značajnim za njegovu konačnu primjenu [4].

2.1. Mehanički postupci proizvodnje praha

Kod mehaničkih postupaka, prahovi se dobivaju usitnjavanjem polaznog materijala djelovanjem vanjskih sila. Čestice ovako dobivenih prahova nepravilnog su oblika. Postoje četiri osnovna načina mehaničkog usitnjavanja:

1. udarnim djelovanjem,
2. trenjem (atritiranjem),
3. sječenjem i
4. tlačenjem.

Prvi način se sastoji iz brzog trenutnog drobljenja materijala, dok se u procesu atritiranja materijal usitnjava trenjem. Sječenje odnosno smicanje zastupljeno je kod materijala koji su ekstremno tvrdi, a kod četvrtog načina mehaničkog usitnjavanja materijal se može razgraditi pomoću sile pritiska. Često se pri dobivanju prahova ova četiri načina međusobno kombiniraju.

Ove metode se kao primarni postupci koriste pri proizvodnji:

- materijala koji su lako lomljivi, poput čistog antimona i bizmuta, relativno tvrdih i krhkih legura i keramika,
- reaktivnih materijala, poput berilija i metalnih hidrida,
- uobičajenih metala, poput aluminijskog i željeza.

Osim za dobivanje prahova od tvrdih i krhkih materijala, postupak mljevenja se koristi i za dobivanje prahova disperzijski ojačanih i kompozitnih materijala mehaničkim legiranjem. Iako proces mehaničkog legiranja nije novi, zbog razvoja suvremenih materijala posljednjih je godina došlo do pojačanog interesa za ovaj način dobivanja ojačanih i kompleksnih prahova [2,14].

2.1.1. Proces mljevenja praha

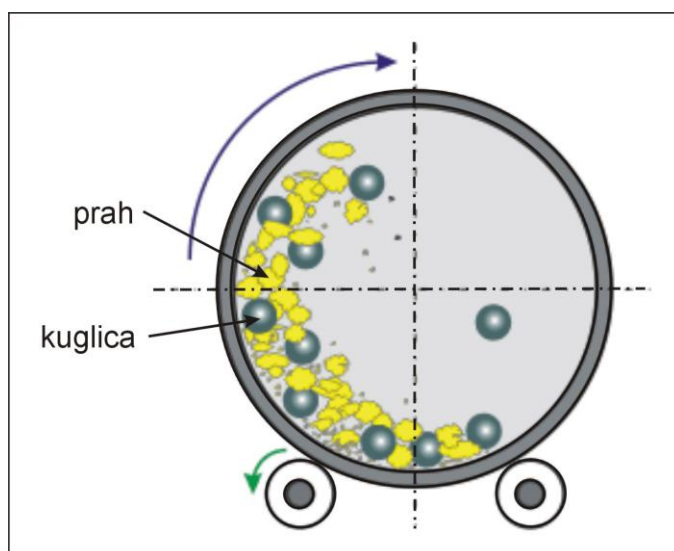
Mljevenje je proces koji se koristi za promjenu veličine i oblika čestica nekog praha, aglomeraciju čestica, promjenu fizikalnih i mehaničkih svojstava praškastog materijala, kao i homogenizaciju dva ili više materijala.

Ovisno o karakteristikama materijala od kojih se dobivaju prahovi koriste se različiti mlinovi. Najčešće su to mlinovi s kuglicama (kuglični mlinovi), vibracijski, vrtložni, atritori i planetarni.

Mlinovi s kuglicama se obično koriste za dobivanje sitnijih prahova. Glavni ciljevi postupka kugličnog mljevenja jesu smanjenje čestica praha i homogenizacija mješavine prahova u krutom stanju. Kuglični mlin može se definirati kao cilindrična komora koja rotira horizontalno oko svoje osi i pritom je djelomično ispunjena prahom i kuglicama za mljevenje.

Za mljevenje se koriste kuglice izrađene od različitih materijala, a najčešće su to: keramike, tvrdi metali i nehrđajući čelici. U procesu okretanja mlina, tj. bubnja, kuglice se uslijed trenja o zidove bubnja penju u smjeru okretanja sve dok kut penjanja ne postane veći od kuta prirodnog nagiba. Nakon toga kuglice padaju na dno i na taj se način obavlja mljevenje materijala (slika 2.1.) [2,14].

Dakle, mljevenje se, kako je već prije spomenuto, provodi pomoću kuglica izrađenih od različitih materijala. Prilikom odabira kuglica za mljevenje treba uzeti u obzir njihov promjer, gustoću, tvrdoću i kemijsku kompatibilnost. Kuglice velikog promjera i velike gustoće postižu znatno bolje rezultate jer djeluju jačom udarnom silom na čestice praha. Kuglice manjeg promjera neće moći samljeti veće čestice praha i znatno se bolji rezultati postižu ako se koriste za mljevenje ultrafinih i nano- prahova. Najčešći je uzrok lošeg mljevenja prevelik promjer kuglice u odnosu na materijal koji se melje. Tijekom postupka mljevenja dolazi do direktnog dodira između čestica praha i kuglica, a to može imati za posljedicu kontaminaciju praha česticama trošenja kuglica za mljevenje. Stoga je poželjna primjena kuglica izrađenih od istog materijala kao i prah koji se obrađuje. Materijali koji se najčešće koriste za izradu kuglica za mljevenje jesu: alatni, nehrđajući čelici, očvrnuti Cr-čelici, keramike i tvrdi metali (slika 2.2.). Materijali koji se najčešće koriste za izradu bubnja jesu očvrnuti čelici, alatni čelici i tvrdi metali [16,17].



Slika 2.1. Shematski prikaz procesa mljevenja materijala u mlinu s kuglicama [18]



Slika 2.2. Kuglice za mljevenje izrađene od različitih materijala [9]

Kritični čimbenik pri mljevenju je brzina rotacije bubnja. Vrlo velika brzina uzrokuje pritisak materijala i kuglica o stijenke bubnja, zbog centrifugalne sile i sprječavanja relativnog kretanja između materijala i kuglica. S druge strane, premala brzina rezultira neznatnim kretanjem u nižim dijelovima bubnja. Optimalna brzina odgovara situaciji u kojoj se određena količina kuglica i materijala podiže prema vrhu bubnja i pada na preostali materijal [2,14].

Ovisno o kutu padanja kuglica, tj. visini, mljevenje materijala može se provoditi udarnim ili trljajućim djelovanjem kuglica. No, postupak mljevenja ovisi o nekoliko čimbenika, kao što su: geometrija i brzina okretanja mlina, masa kuglica, volumen materijala, vrijeme mljevenja.

Pri okretanju mlina, kuglice se kontinuirano sudaraju s materijalom drobeći ga u prah. Udarne silu, F , potrebna za lom krhkog materijala pri mljevenju dana je izrazom:

$$F = \sqrt{2 \cdot \frac{E \cdot r}{D}} \quad [\text{N}] \quad (2.1)$$

gdje su: E - modul elastičnosti $[\text{N/mm}^2]$,
 r - promjer vrha prskotine $[\text{mm}]$,
 D - promjer čestice $[\text{mm}]$.

Krupne čestice u početnom periodu procesa mljevenja zahtijevaju manju silu za lom. Međutim, kako se vrijeme mljevenja povećava veličina čestica smanjuje, sila potrebna za kontinuirano smanjenje čestica se povećava.

Vrijeme mljevenja ovisi o nekoliko čimbenika, poput upotrijebljene energije u procesu, promjene veličine čestica, brzine okretanja bubnja, vrste materijala od kojih su izrađene kuglice za mljevenje.

Broj okretaja bubnja treba podesiti tako da se iskoristi maksimalno udarno djelovanje kuglica. Premala brzina okretanja će dopustiti kuglicama vraćanje na donju stranu bubnja, dok će prevelika brzina izazvati snažnije djelovanje centrifugalne sile, koja neće dopustiti padanje kuglica na materijal. Ova brzina bubnja naziva se kritičnom i u praksi je neophodno poznavanje kritične brzine okretanja za danu geometriju mlina:

$$\omega_{kr}^2 \cdot r_b = g \quad (2.2)$$

gdje su: ω_{kr} - kritična brzina okretanja mlina $[\text{s}^{-2}]$,
 r_b - polumjer bubnja $[\text{m}]$,
 g - ubrzanje Zemljine sile teže $[\text{m/s}^2]$.

Ukupni volumen kuglica je obično oko polovine volumena bubnja. Budući se materijal gubi utiskivanjem na površine kuglica ili zidove mlina, potrebno je uzeti količinu materijala u iznosu 50 % od volumena mlina. Također, na intenzitet mljevenja utječe i odnos između veličina kuglica i čestica smljevenog materijala.

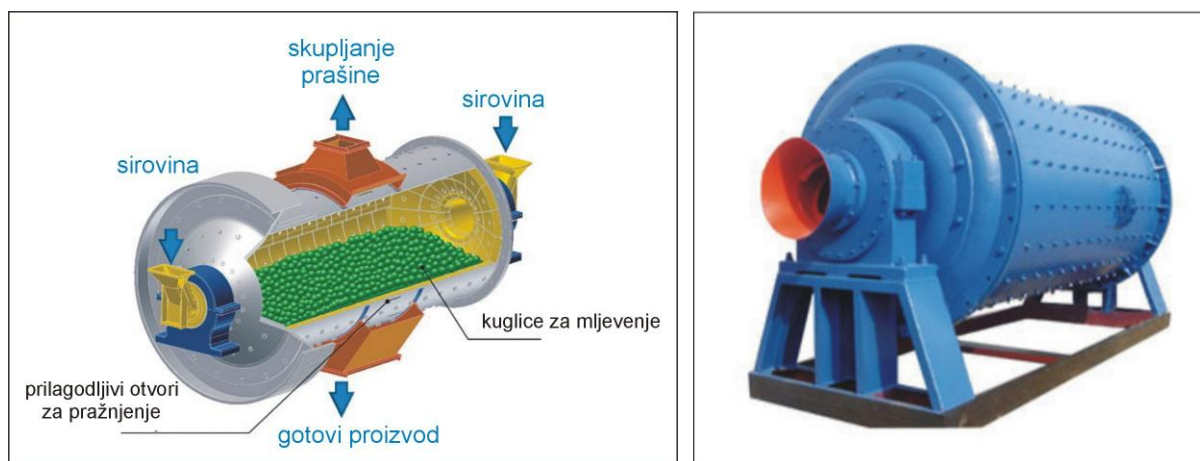
Čestice praha hladno se zavaruju tijekom postupka mljevenja, posebno ako su duktilne. Kako bi se smanjila pojava hladnog zavarivanja, mješavini prahova dodaju se tekuća sredstva (lubrikanti) koji se adsorbiraju na površini praha te tako onemogućuju aglomeraciju i hladno zavarivanje između čestica praha. Tekuća sredstva (lubrikanti) se dodaju najčešće u omjeru 1 - 5% mase, a najčešće su to organski spojevi: stearinska kiselina, heksan, metanol i etanol. Izbor lubrikanata za proces mljevenja ovisi o prirodi prahova i čistoći konačnog proizvoda. Vrsta i količina lubrikanata određuju konačnu veličinu čestice. Dosad je ustanovljeno da se čestice praha povećavaju ako je omjer mase lubrikanta i praha ispod kritične vrijednosti, dok se iznad kritične vrijednosti smanjuju [2].

Stoga, cijeli je niz čimbenika koji utječu na postupak miješanja i na karakteristike mješavine prahova, a mogu se podijeliti u nekoliko skupina:

- karakteristike bubnja (volumen bubnja, materijal i hrapavost površine bubnja),
- brzina mljevenja,
- vrijeme mljevenja,
- medij za mljevenje,
- omjer mase kuglica i praha,
- atmosfera,
- lubrikanti [19].

Proces mljevenja se obično ne koristi za duktilne materijale, jer se oni ne lome lako. U ovom slučaju, često se prethodno provodi proces hidriranja duktilnih materijala koji kao hidridi postaju krhki i mogu se lako usitniti. U procesu dehidriranja, iz čestica prahova se oslobađa vodik tako da materijal ponovo postaje duktilan.

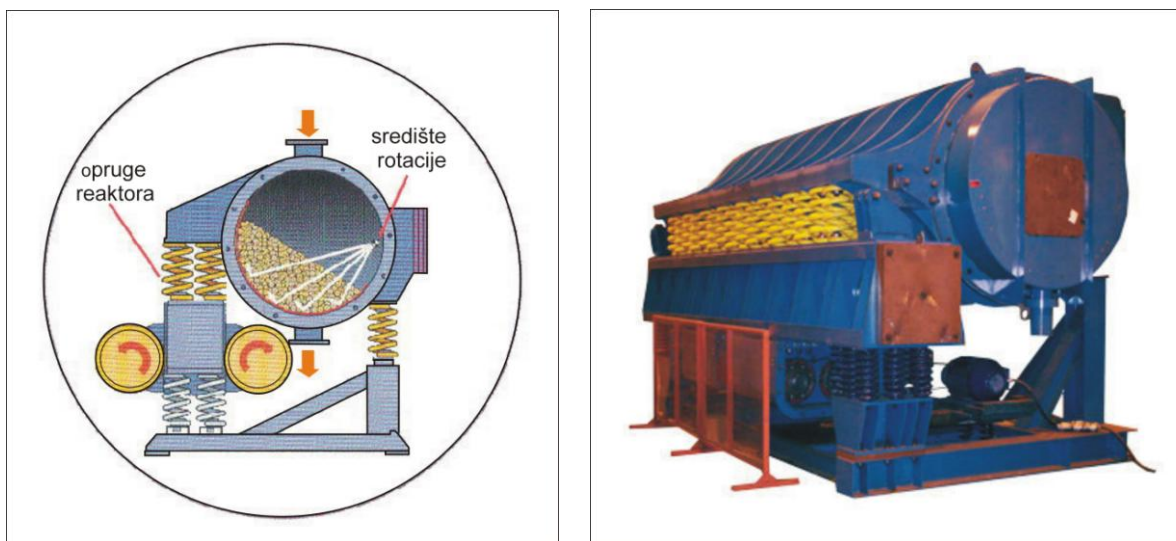
U mlinovima s kuglicama (slika 2.3.) najpogodnije je provoditi mljevenje tvrdih i krhkih materijala, kao što su: ugljični čelik, lijevano željezo, fero-legure, karbidi, boridi, nitridi itd. Oblik čestica prahova je nepravilan i na ovaj način dobiveni prahovi odlikuju se velikom nasipnom gustoćom. Često se zbog intenziviranja procesa mljevenja upotrebljava tekući medij, koji treba biti inertan, kako u odnosu na materijal koji se melje, tako i u odnosu na materijal od kojeg su izrađene kuglice i stijenke bubnja.



Slika 2.3. Mlin s kuglicama [20,21]

Pri mljevenju nekog materijala potrebno je provoditi strogu kontrolu procesa, odnosno poduzeti odgovarajuće mjere protiv kontaminacije praha. Ako se melje na suho, bez zaštitne atmosfere, metalni prah se oksidira zbog reakcije s kisikom iz zraka. S druge strane, pri mljevenju u vodi dolazi do korozije uslijed elektrokemijskog djelovanja. Pri mljevenju nekih metala, poput aluminija ili magnezija, zaštita od oksidacije mora biti primarni zadatak, jer uslijed pirofornosti metalnih prahova može doći do eksplozije. Osim kisika, u materijal koji se melje mogu dospjeti i primjese nastale uslijed trenja materijala o kuglice i stijenke bubnja. To se naročito odnosi na primjese željeza, budući se za mljevenje najviše koriste bubnjevi i kuglice od čelika. Kada se za mljevenje koriste keramički mlinovi i kuglice od istog materijala, onda je osnovna primjesa koja dopijeva u materijal SiO_2 ili Al_2O_3 . Da bi se smanjio sadržaj kisika u smljevenom prahu, mljevenje se može provoditi u atmosferi inertnog plina. Također se sadržaj kisika u prahu može smanjiti i oblaganjem stijenki bubnja materijalom analognim materijalu koji se melje.

Kod vibracijskih mlinova (slika 2.4.) posuda je dizajnirana slično onoj u rotacijskom kugličnom mlinu, ali je posuda montirana na posebnim čeličnim oprugama. Amplituda i frekvencija vibracija može se podesiti prema karakteristikama vibracijskog mehanizma i oprugama [2].



Slika 2.4. Vibracijski mlin [22]

Vibracijski mlinovi se koriste za brzo i uspješno dobivanje sitnih prahova iz krhkih, teškotaljivih spojeva (karbidi, boridi), kao i prahova disperzijski ojačanog aluminija i bronce. Osnovni dio vibracijskog mlina predstavlja debalasno vratilo koje prenosi vibracijska kretanja u ravninu okomitu na os bubnja. Bubljanj je smješten na oprugama i u njemu se nalaze odgovarajuća tijela (kuglice ili cilindri koji obično zauzimaju volumen 75 – 80% volumena bubnja) kojima se provodi mljevenje. Kinetička energija kuglica je, uslijed dobivenih impulsa od stijenki bubnja, znatno veća nego kod kuglica u kugličnim mlinovima. Udarni impuls pojedinih kuglica u vibracijskom mlinu u usporedbi s takvim u običnom mlinu s kuglicama nije relativno veliki. Međutim, zahvaljujući velikom broju tijela za mljevenje po jedinici volumena i visokoj frekvenciji impulsa, osigurano je intenzivno mljevenje materijala. Mljevenje materijala se uglavnom provodi na račun trenja kuglica.

Vrtložni mlinovi (slika 2.5.) se obično koriste za mljevenje plastičnih materijala. Mehanizam mljevenja sastoji se u tome da same čestice materijala obave mljevenje, zahvaljujući čemu praktički ne postoji kontaminacija dobivenog praha. Polazni materijal za dobivanje prahova u vrtložnim mlinovima predstavljaju komadi žice promjera oko 1 mm i dužine 3 – 4 mm. Da bi se spriječila oksidacija prahova, kao i samozapaljivanje, radni prostor mlina puni se inertnim plinom. Čestice dobivene ovim mlinovima imaju tanjurasti oblik i hrapavu površinu.



Slika 2.5. Vrtložni mlin [23]

Atritor (slika 2.6.) je sustav mlina s kuglicama u kojem se one zajedno s materijalom koji treba samljjeti pokreću pomoću osovine s lopaticama za miješanje, a rotiraju brzinom od 100 – 2000 okretaja/min. U atritoru, kuglice i čestice praha su smještene u nepokretnoj vertikalnoj posudi i miješaju se vertikalnom osovinom koja ima nekoliko horizontalnih nastavaka. Okretanjem osovine dolazi do kompleksnog kretanja kuglica i materijala, a mljevenje se ostvaruje djelovanjem udarnih i smicajnih sila. Ovisno o kapacitetu atritora, brzina okretanja osovine je u intervalu od 60 okr/min za industrijske atritore, do 300 okr/min za laboratorijske atritore. [2,7]



Slika 2.6. Atritor [24,25]

Proces se može provesti na suho ili na mokro dodatkom vode ili organskih tekućina. Kuglice su općenito manje (0,5 – 2,0 mm) od onih u konvencionalnim kugličnim mlinovima. Za procesiranje materijala sa značajnom sklonošću oksidaciji, atritor se može opskrbiti i inertnim plinom.

Kod planetarnog mlina (slika 2.7.), posude s kuglicama i prahom se nalaze na nosećem disku koji rotira, a posude se istovremeno okreću oko svoje osi (slično kretanju

planeta). Pod utjecajem centrifugalne sile, kuglice se u jednom trenutku odvajaju od zida posude i velikom brzinom udaraju u drugu stranu. Promjenom broja okretanja nosećeg diska može se kontinuirano mijenjati intenzitet mljevenja.



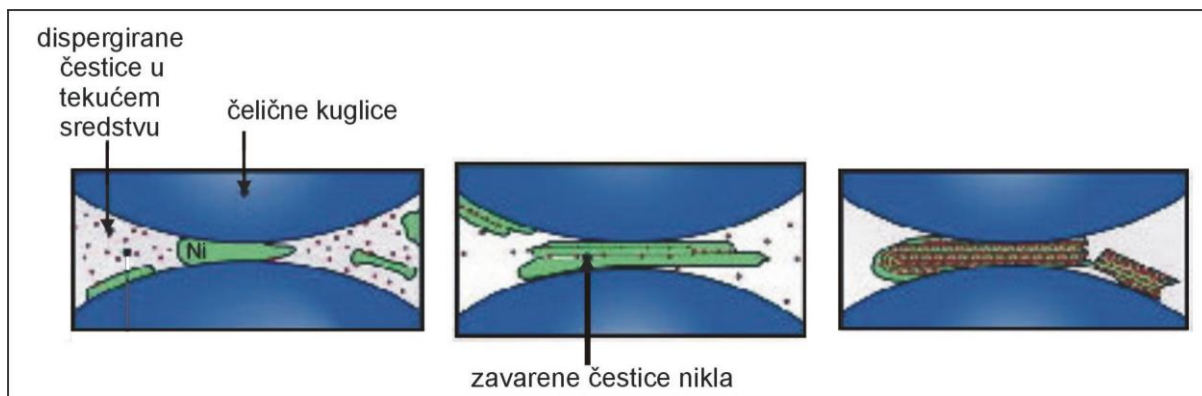
Slika 2.7. Planetarni mlin [26,27]

Drobljenje i mljevenje su najstariji postupci proizvodnje čestica materijala u metalurgiji praha i keramike. Imaju široku primjenu u području keramika i u industriji cementa za redukciju veličine čestica krhkih materijala. U metalurgiji praha im je primjena ograničena, jer je dezintegracija metalnih materijala manje učinkovita. Ipak, materijali, poput intermetalnih spojeva i ferolegura, mogu se usitniti mehaničkim putem. Ovi postupci su vrlo važni procesi mehaničke dezintegracije u metalurgiji praha, posebno kada su uključeni postupci mljevenja visoke energije tijekom kojih se javlja ozbiljna krhkost metala. Ovaj se aspekt može pretvoriti u prednost u procesu poznatom kao mehaničko legiranje [2,7].

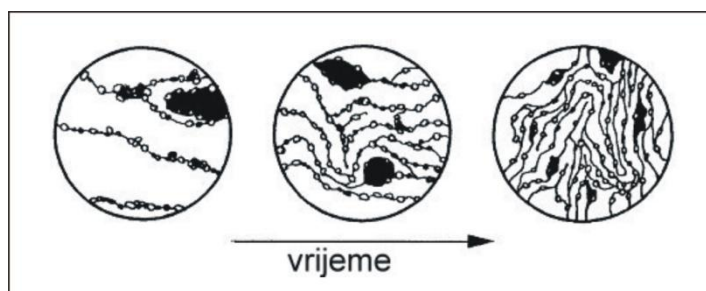
2.1.2. Mehaničko legiranje

Mehaničko legiranje predstavlja jedan visokoenergetski proces koji se ostvaruje mljevenjem, a kojim se proizvode prahovi različitog sastava s homogenom i sitnom mikrostrukturuom. Bit ovog procesa je legiranje u čvrstom stanju hladnim, uzastopnim zavarivanjem i lomom čestica prahova odgovarajućih materijala. Mehaničko legiranje omogućava razvoj posebnih mikrostrukture neophodnih za postizanje dobrih mehaničkih svojstava na visokim temperaturama u višefaznim materijalima dobivenim metalurgijom praha.

Proces se sastoji od dugog perioda mljevenja smjese u kojoj je glavna komponenta (matrica) duktilna. Kao rezultat stalne visoko-energetske interakcije kuglica-prah (slika 2.8.), duktilna faza prolazi kroz kontinuirani ciklus plastične deformacije, loma i ponovnog spajanja, kojim fine dispergirane čestice se korak po korak implantiraju u unutrašnjost duktilne faze (slika 2.9.) [2,7].

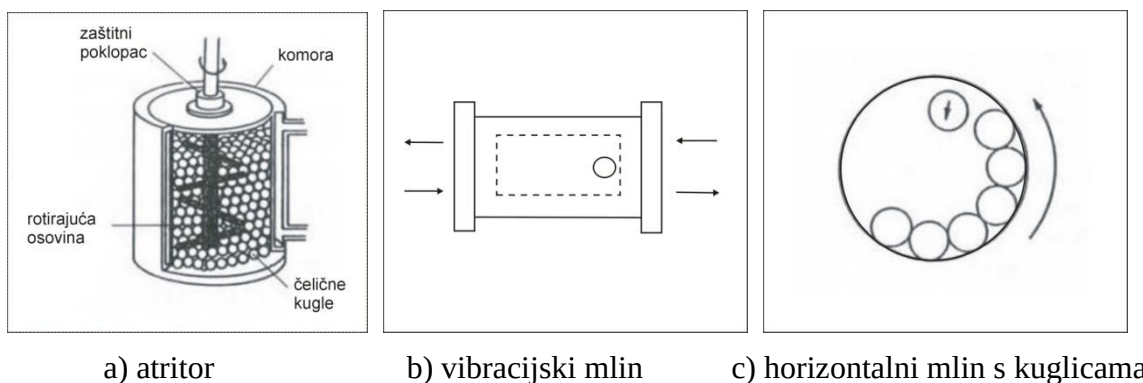


Slika 2.8. Interakcija kuglica-prah tijekom mehaničkog legiranja nikla [28]



Slika 2.9. Implantiranje dispergiranih čestica u duktilnu matricu i formiranje lamelarnih struktura tijekom mehaničkog legiranja [7]

Proces mehaničkog legiranja može se provoditi u različitim mlinovima: atritorima (slika 2.10a), vibracijskim mlinovima (slika 2.10b) ili konvencionalnim mlinovima s kuglicama (slika 2.10c).



a) atritor b) vibracijski mlin c) horizontalni mlin s kuglicama

Slika 2.10. Shematski prikaz procesa mehaničkog legiranja u različitim mlinovima [2]

Stalnim udarima, hladnim zavarivanjem i lomom čestica dobivaju se prahovi traženog sastava. Produljenjem vremena mljevenja, početni, elementarni prahovi zauzimaju slojevitou formu jednolike raspodjele disperzoida u okviru čestice.

Da bi se dobili prahovi željenih svojstava, potrebno je određeno vrijeme. To vrijeme ne smije biti kratko, jer tada proces nije u potpunosti proveden, niti predugo, jer tada dolazi do

aglomeracije sitnih čestica. Vrijeme potrebno za mehaničko legiranje može se izračunati pomoću izraza:

$$t = \frac{C \cdot d^2}{\sqrt{N}} \text{ [s]} \quad (2.3)$$

gdje su: C - empirijska konstanta koja ovisi o specifičnosti procesa i potrebnog nivoa homogenizacije,

d - promjer kuglica koje se koriste u procesu [m],

N - brzina okretanja mlina [m/s].

Smanjenjem promjera kuglica za mljevenje, vrijeme procesa se skraćuje. Iako ova tehnika nije posebno energetski efikasna, njom se mogu dobiti posebne vrste legura sa strukturama koje u sebi sadrže metastabilne faze, zrna veličine ispod 100 nm, amorfne faze itd. Problem kontaminacije prahova, koji se javlja u ovom procesu, može se smanjiti upotrebom kuglica i posude za mljevenje od istog materijala od kojeg je i prah. Ravnoteža između mljevenja i zavarivanja postiže se upotrebom organskih fluida, kao što su alkohol ili heptan. Čestice mehanički legiranih prahova obično su nepravilnog oblika, ali mogu biti i uglaste. Za njihovo kompaktiranje koriste se visokotemperaturne konsolidacijske tehnike [2].

2.1.3. Strojna obrada

Pri strojnoj obradi nekog metala ili legure, dobivaju se velike količine metalne strugotine, koja se kasnije usitnjava mljevenjem. Ovom se tehnikom lako razgrađuje početni materijal, ali je često dobiveni prah kontaminiran kisikom, uljem ili nekim drugim metalima. Čestice prahova su krupne, nepravilnog oblika, a da bi se prah mogao upotrebljavati neophodna je naknadna operacija, tj. mljevenje. Strojnom obradom danas se dobivaju prahovi visokougljičnih čelika, amalgama za primjenu u stomatologiji te magnezija [2].

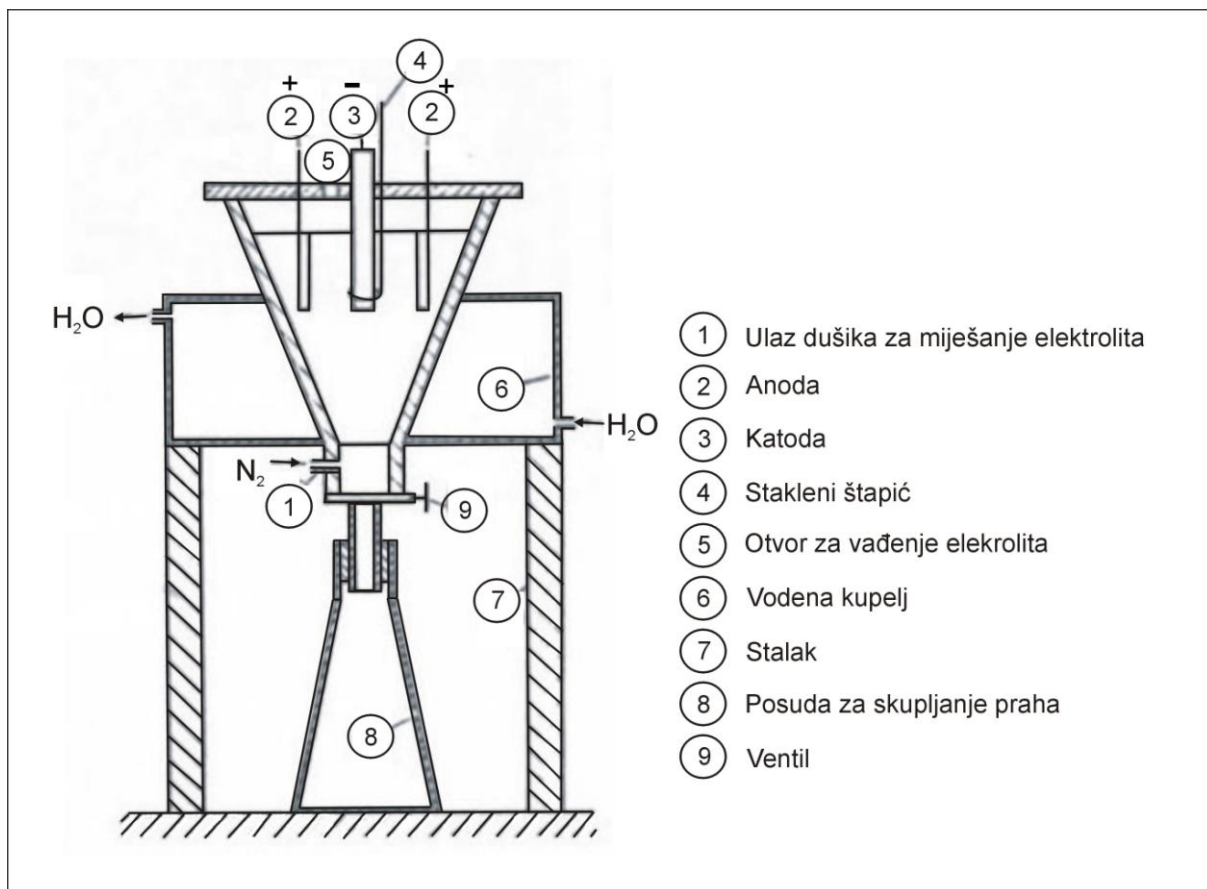
2.2. Elektrolitičke tehnike

Elektrolitička tehnika, uz atomizaciju, ubraja se u fizikalne metode dobivanja prahova. Jedan od načina dobivanja prahova metala je taloženje prahova na katodi nekog metala u procesu elektrolize. Prilagodba kemijskih i fizikalnih uvjeta tijekom galvanizacije omogućuje taloženje metala na katodnu čeliju u obliku laganih grudica ili pahuljica. Oba oblika se lako usitne u prah. Ovim postupkom se dobivaju vrlo čisti prahovi metala, kao što su: Pd, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Mg i Ag visoke čistoće s izvrsnim svojstvima. Proces uključuje kontrolu i usklađivanje mnogih varijabli, a u nekim slučajevima je i znatno skuplji od ostalih tehnika.

Proces dobivanja prahova počinje otapanjem anode pod utjecajem napona određene voltaže u elektrolitičkoj čeliji (slika 2.11.). Porozni se talog s katode skida, pere, suši, melje, prosijava i priprema za daljnji rad.

Pri elektrolitičkom izdvajanju metala, svojstva katodnog taloga ovise o individualnim svojstvima metala, te o sastavu otopine i uvjetima elektrolize. Neki metali, poput nikla, cinka i kobalta, formiraju guste taloge, gotovo neovisno o prirodi elektrolita. Svojstva, sastav i struktura katodnih taloga elektrolitičkih prahova u velikoj mjeri variraju ovisno o kemijskoj prirodi samih metala, svojstvima prisutnih aniona u otopini, svojstvima metalnih kationa,

koncentraciji i vrsti nečistoća, koloidnih primjesa, koncentraciji elektrolita, gustoći struje, temperaturi i brzini cirkulacije elektrolita.



Slika 2.11. Skica elektrolitičke ćelije [2]

Obzirom na sve navedeno, pri proizvodnji prahova metala mogu se dobiti tri vrste katodnih taloga:

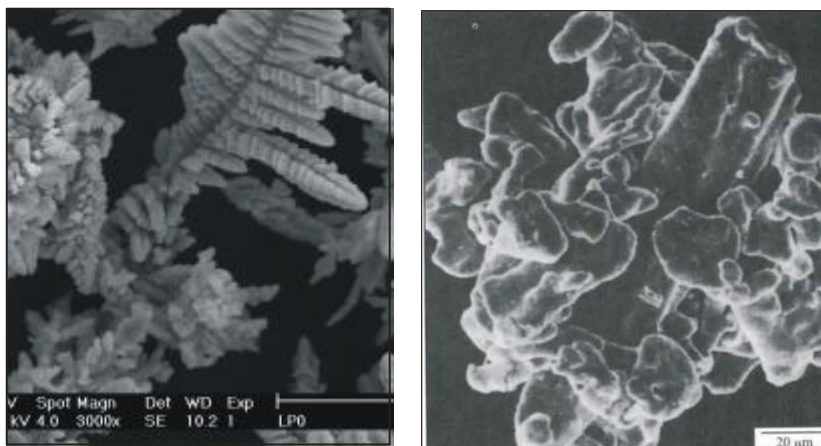
1. čvrsti, krupni talozi u obliku gustih slojeva ili razgranatih kristala, koji se naknadnim postupcima usitnjavanju (npr. mljevenjem),
2. rastresiti, meki talozi, sastavljeni od vrlo malih kristala,
3. visokodisperzni prahovi, koji se u ovakvom obliku dobivaju neposredno tijekom samog procesa elektrolize.

Međutim, osim određenih prednosti elektrolitičkog postupka dobivanja prahova (vrlo sitne čestice), mora se uzeti u obzir činjenica da se ovi katodni talozi metalnih prahova, pored bolje sklonosti ka rekristalizaciji i stvaranju agregata, relativno lako oksidiraju na zraku. Osim toga, metali sadrže određenu količinu oksida, što ovisi o oksidacijskoj sposobnosti aniona u otopini elektrolita. To su prateći, sekundarni procesi elektrolize.

Deformacija kristalne rešetke metalnog praha ovisi o gustoći struje. Povećanje parametra rešetke je u osnovi izazvano ulaskom vodika u kristalnu rešetku, pri čemu nastaju čvrste otopine drugog reda. Posebno povoljni uvjeti za ovu pojavu nastaju pri radu s visokim gustoćama struje, kada se prahovi dobivaju u visokodisperznom stanju. Bakar, primjerice, i poslije procesa sinteriranja zadržava značajnu količinu vodika u svojoj rešetci. Da bi se ova pojava izbjegla, elektrolitu se dodaju odgovarajuće supstance koje imaju redukcijska svojstva. Na taj način se pri elektrolizi otopina soli metala na katodi odvijaju dva konkurentna procesa:

oksidacija i redukcija. Odnos ovih procesa pokazuje jasan utjecaj na svojstva dobivenog katodnog taloga.

Najčešće se elektrolitički dobiveni prah sastoji od čestica dendritnog ili nepravilnog oblika (slika 2.12.). Specifična svojstva prahova ovise o radnim uvjetima u prostoru u kojem se obavlja proces elektrolize, te o naknadnim fazama procesa.



Slika 2.12. Čestice prahova dobivene elektrolizom: a) dendritni oblik čestica bakra, b) nepravilni oblik čestica željeza [2,29]

U odnosu na druge postupke, glavne prednosti ovog načina dobivanja prahova su veličina i čistoća čestica. Međutim, elektrolizom se mogu dobiti samo elementarni prahovi, što predstavlja ograničenje ovog postupka. Osim toga, talog se prije dobivanja konačnog praha treba mljeti, a to poskupljuje sam proces proizvodnje. Elektrolitički nastali prahovi su obično vrlo reaktivni i krhki [2,14].

2.3. Kemijske tehnike

Glavni kemijski procesi u metalurgiji praha uključuju redukciju metalnih smjesa, poput oksida, karbonata, nitrata ili halogenida s plinovima (uglavnom vodikom) ili krutinama (ugljik ili visoko reaktivni metali).

Pored toga, prahovi se mogu dobiti i:

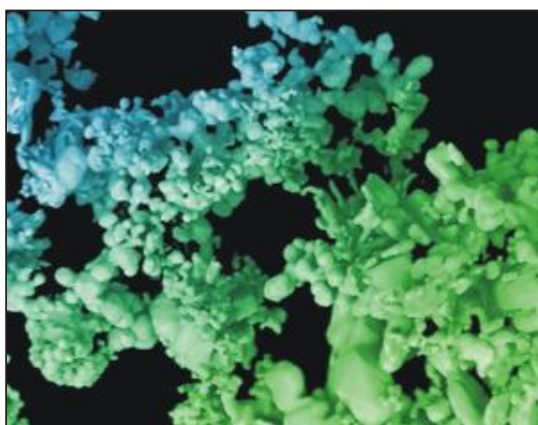
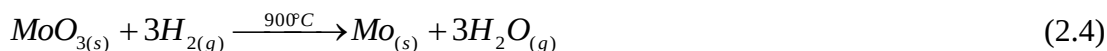
- hidrid-dehidrid postupkom,
- postupkom reakcijske sinteze,
- taloženjem iz otopine soli metala i isparavanjem – kondenzacijom.

Kemijskim tehnikama mogu se dobiti prahovi od gotovo svih metala, veličine i oblika čestica koji se reguliraju kontrolom promjenjivih parametara pri samo procesu proizvodnje [2,7,14].

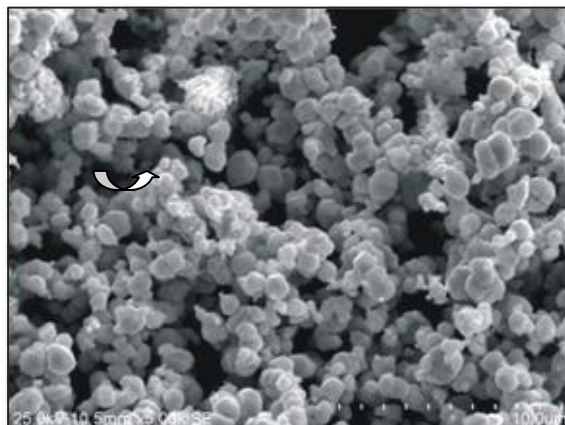
2.3.1. Redukcija oksida metala

Jedan od načina dobivanja prahova metala je redukcija oksida. Prije same redukcije, odgovarajući oksid metala potrebno je pročistiti. Općenito, materijal u obliku oksida lako se melje u sitni prah. Redukcija oksida postiže se odgovarajućom kemijskom reakcijom, koja

uključuje čvrsto ili plinovito sredstvo za redukciju. Kao čvrsto sredstvo za redukciju koristi se ugljen u različitim oblicima, te alkalijski i zemnoalkalijski metali. Ugljen se kao redukcijsko sredstvo najviše koristi za dobivanje spužvastog praha željeza (Högenäsov postupak). Redukcijski plin može biti vodik, ugljični monoksid, generatorski plin, vodeni ili prirodni plin. Ako je temperatura na kojoj se provodi redukcija niža, prah je u obliku spužve, porozne strukture (jednažba 2.4, slika 2.13.a), dok se na višim temperaturama dobivaju gusti prahovi poligonalnog oblika (jednažba 2.5, slika 2.13.b).



a) prah molibdena



b) prah volframa

Slika 2.13. Prahovi čistih metala dobiveni redukcijom oksida [30,31]

Osim temperature, određene termodinamičke i kinetičke karakteristike su važne za ovaj postupak dobivanja prahova.

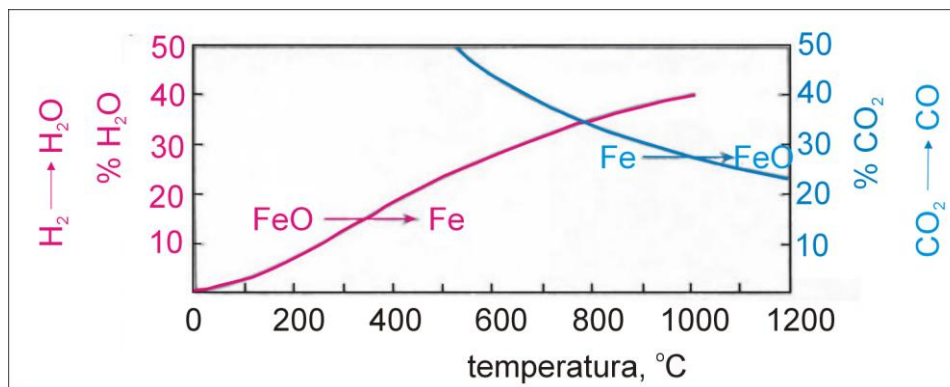
Termodinamički, oksidi metala su relativno stabilni u odnosu na reduktivni plin. Pri redukciji oksida željeza vodikom, dobiva se prah željeza:



Za svaku je reakciju potrebno koristiti tablične podatke za određivanje slobodne energije. Kod zatvorenog sustava, u kojem je postignuta ravnoteža reakcije, može se odrediti konačni odnos koncentracije produkata i reaktanata. Za redukciju FeO, konstanta ravnoteže, K , izražena je odnosom parcijalnog tlaka vodene pare i vodika [2,7]:

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (2.7)$$

Pri dobivanju praha željeza, ravnoteža između oksidacije i redukcije ovisi o sastavu atmosfere i temperature reakcije za željezo (slika 2.14.).



Slika 2.14. Međusobni odnosi sustava Fe/FeO, H₂/H₂O, CO₂/CO i temperature [2]

Kinetička karakteristika, važna za proces redukcije, je dubina prodiranja reduktivnog plina u čestice oksida metala. Drugim riječima, da bi došlo do potpune redukcije oksida metala, odnosno da bi se dobio čisti prah metala, plin mora duboko prodrijeti u materijal. Nekoliko čimbenika može ograničiti brzinu redukcije:

- brzina difuzije reaktanata,
- brzina difuzije produkata,
- brzina kemijske reakcije na međupovršini čvrsto/plinovito.

Budući je difuzija toplinom aktivirani proces, logično je da proces dobivanja prahova bude efikasniji s povećanjem temperature.

Brzina redukcije oksida metala I ovisi o aktivacijskoj energiji Q [J/mol] u procesu:

$$I = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad [\text{mol/s}] \quad (2.8)$$

gdje je: A - konstanta koja ovisi o materijalu,

R - opća plinska konstanta [J/(molK)],

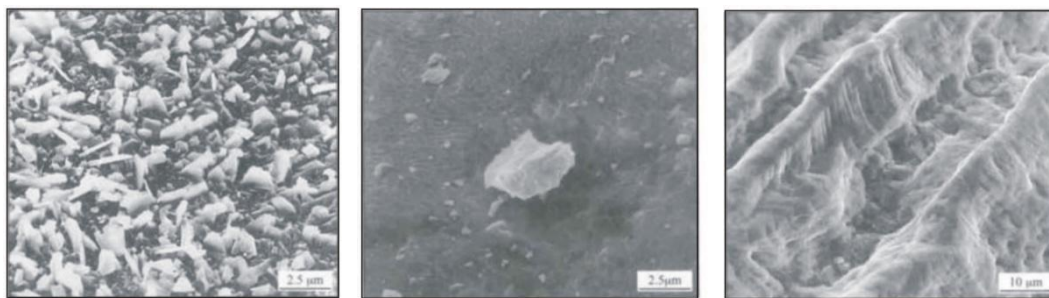
T - apsolutna temperatura [K].

Redukcija oksida ili drugih smjesa s vodikom općenito se odvija ispod temperature taljenja metala. Provođi se u cijevnim pećima u kojoj se prah oksida kreće u smjeru suprotnom struji vodika.

Redukcijom oksida metala plinom mogu se dobiti prahovi željeza, nikla, molibdena, volframa, bakra. Za ove prahove je karakteristično da nisu viskozni i da se slabo pakiraju. Oblik i veličina čestica varira i ovisi o određenim parametrima plina (sastav i temperatura plina itd.) [2,7].

2.3.2. Hidrid-dehidrid postupak

Reverzibilni hidrid-dehidrid proces sastoji se iz dvije faze. Prvu fazu čini zasićenje metala vodikom, što izaziva povećanje krhkosti metala i na taj način omogućava njegovu kasniju mehaničku preradu mljevenjem. Druga faza se sastoji iz razlaganja hidrida metala zagrijavanjem na pogodnim temperaturama, pri čemu se kao konačni proizvod dobivaju sitne čestice prahova odgovarajućeg materijala. Ovim se postupkom danas dobivaju prahovi titana i njegovih legura (slika 2.15).



Slika 2.15. Prah titana dobiven hidrid-dehidrid postupkom od metalne strugotine;

- a) hidriran prah, b) dehidriran prah (proces dehidriranja nije u potpunost izvršen),
c) dehidriran prah (proces dehidriranja je u potpunosti izvršen) [2]

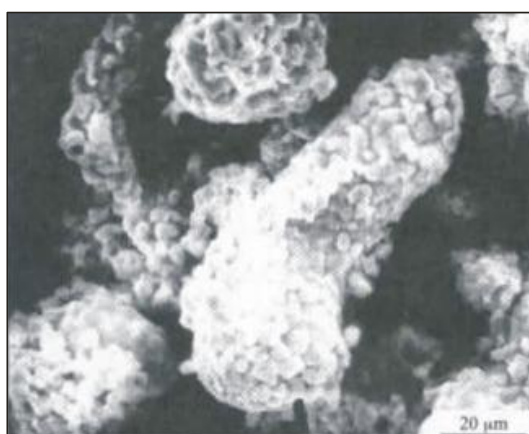
Budući su titan i njegove legure vrlo skupi materijali, hidrid-dehidrid proces omogućava dobivanje prahova iz strugotine nastale u procesu strojne obrade, što dodatno doprinosi značaju ovog postupka [2].

2.3.3. Postupak reakcijske sinteze

Prahovi visokolegiranih sustava, kao što su intermetalni spojevi (NiAl , NiTi , Ni_3Al , Fe_3Al , TiAl , Ni_3Si ili Ti_5Si_3) mogu se dobiti reakcijskom sintezom. Pri tome je iskorišteno svojstvo ovih spojeva da su termodinamički stabilniji od pojedinih komponenata.



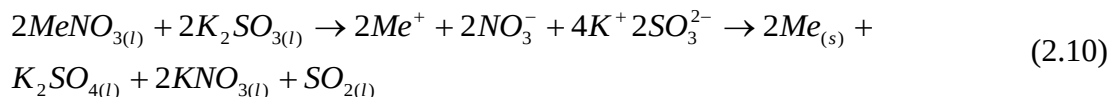
Prahovi intermetalnih spojeva dobivaju se miješanjem elementarnih prahova komponenata. Reakcija između komponente A i komponente B je egzotermna, odnosno oslobađa se toplina koja je dovoljna za formiranje intermetalnog spoja AB. Na ovaj način dobiveni intermetalni spojevi su poroznih struktura, koje se mljevenjem mogu prevesti u odgovarajuće prahove okruglog ili nepravilnog oblika čestica (slika 2.16.).



Slika 2.16. Prah intermetalnog spoja TiAl dobiven reakcijskom sintezom iz elementarnih prahova [2]

2.3.4. Taloženje iz otopine soli metala

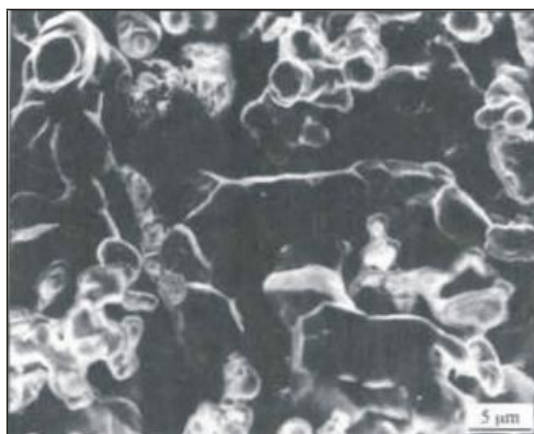
Iz otopine soli metala, kao što su: nitrati, kloridi ili sulfati, mogu se određenim postupcima proizvesti talozi metala iz kojih se mljevenjem, relativno lako, mogu dobiti prahovi. Proces se sastoji iz dvije faze. U prvoj fazi (taloženje metala) soli metala se otapaju u vodi i talože kao sekundarna komponenta:



gdje je $Me = Ag, Au, Pt, Ni, Co, Fe, Cu$.

U drugoj fazi procesa talog se melje u prah. Ovim postupkom se dobivaju prahovi čistoće 99,8 % i veličine čestica oko 1 μm . Budući su čestice vrlo sitne, imaju tendenciju da se aglomeriraju.

Dobivanje prahova iz soli visokoreaktivnih metala, kao što su: titan, cirkonij, tantal, niobij, vanadij, hafnij, uran ili torij, uspijeva samo pomoću alkalijskih (natrij) ili zemnoalkalijskih (kalcij, magnezij) metala. Pri tome se dobivaju spužvasti prahovi koji se nakon uklanjanja ostatka soli drobljenjem i mljevenjem lako usitnjavaju (slika 2.17.).



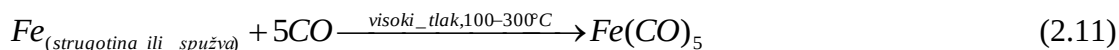
Slika 2.17. Prah tantala dobiven taloženjem iz otopine soli metala [2]

Tehnike taloženja iz otopine soli metala pokazale su se vrlo pogodnim za dobivanje prahova kompozita čiju osnovu čine kobalt, nikal ili željezo, dok sekundarna faza može biti torijev oksid, titanov oksid ili volframov karbid.

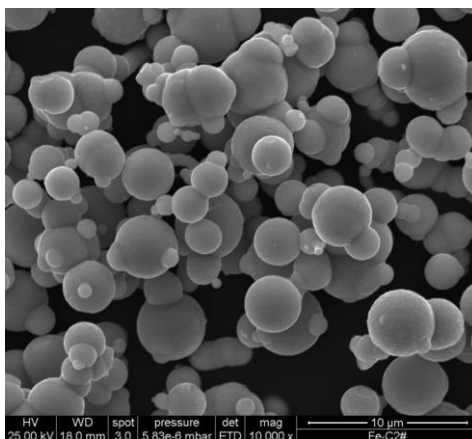
Općenito, prahovi metala dobiveni taloženjem iz otopina soli metala, osim što su vrlo čisti i sitni, različitog su oblika čestica (nepravilnog, spužvastog), nisu viskozni i imaju malu gustoću pakiranja [2].

2.3.5. Isparavanje – kondenzacija

Prahovi nekih metala mogu se dobiti kombinacijom isparavanja i kondenzacije. Tako se, na primjer, prahovi željeza i nikla mogu dobiti iz njihovih karbonila. Do nastanka karbonila željeza, $Fe(CO)_5$, kao i nikla, $Ni(CO)_4$, dolazi pod utjecajem visokog tlaka pri prevođenju ugljičnog monoksida preko visokoaktivne spužve (strugotine) željeza, odnosno nikla. Formiranje molekula plina odvija se istovremenim djelovanjem procesa kompresije i zagrijavanja:



Molekule karbonila se hlade u tekućini na 43 °C pri čemu se koristi frakcijska destilacija za pročišćavanje. Ponovnim zagrijavanjem tekućine i taloženjem iz parne faze dobiva se prah željeza, odnosno nikla. Prahovi su vrlo čisti (99,5 %), sitni (ispod 20 μm), sa česticama nepravilnog, zaobljenog ili sfernog oblika (slika 2.18.).



Slika 2.18. Prah karbonilnog željeza [32]

Na ovaj način mogu se dobiti prahovi metala kao što su: Cu, Cr, Pt, Rh, Au i Co. Međutim, velika količina energije koja je prisutna u ovom procesu, kao i opasnost od molekula karbonila po zdravlje, ne dozvoljavaju veću upotrebu ovog postupka, osim kod željeza i nikla.

Karbonilni postupak je samo jedna od varijanti procesa dobivanja metalnih prahova kombinacijom isparavanja i kondenzacije. Na ovaj način se mogu dobiti i prahovi Mo (jednadžba 2.13), Zn, V, Nb, W, Hf, Ti, Ag, Co, Ni, Zr i Cu iz njihovih oksida, klorida ili fluorida:



Čestice prahova ovih metala vrlo su sitne (10 – 100 nm), čiste, najčešće u obliku spužve, iako se mogu dobiti i sferni, polikristalni aglomerati [2].

2.4. Atomizacija

Atomizacija (prskanje) taline je najvažnija metoda proizvodnje prahova metala. Dominira u proizvodnji prahova metala i predlegiranih prahova od aluminija, željeza, bronce, niskolegiranih čelika, nehrđajućih i alatnih čelika, legura titana, superlegura. Ima široku primjenu, posebice zbog toga što omogućava dobivanje prahova metala visoke čistoće izravno iz taline. Atomizacija je proces koji je neovisan o fizikalnim i mehaničkim svojstvima čvrstog materijala.

Proces atomizacije se općenito sastoji od tri stadija:

- taljenje,
- atomizacija (dezintegracija taline u kapljice),

- skrućivanje i hlađenje.

Za realizaciju svakog stadija mogu se koristiti različite metode, koje se razlikuju u načinu dovodenja energije za dezintegraciju. To mogu biti centrifugalne sile (centrifugalna atomizacija), para ili mlaz tekućine ili plina (atomizacija tekućinom ili plinom), prezasićenje taline plinom (atomizacija u vakuumu) itd.

Kod taljenja je najvažnije da li proces zahtijeva upotrebu kalupa ili ne, te koji se izvor topline koristi. Naime, kalupi predstavljaju glavni izvor onečišćenja atomiziranih prahova. Pored toga, metalurške tehnike taljenja koriste indukciju, električni luk, plazmu, snop elektrona, a neke od njih mogu također doprinijeti onečišćenju prahova (npr. elektro-lučno taljenje).

Tijekom skrućivanja i hlađenja, parametar koji se kontrolira je brzina hlađenja. Ona ovisi o dimenzijama kapljica taline ili čestica prahova, ali i o načinu prijenosa topline s čestice na okolni medij. Pothlađenje prije nukleacije i brzina hlađenja su kontrolni parametri koji određuju mikrostrukturu čestica praha.

Oblici čestica atomiziranih prahova mogu se modificirati od gotovo savršeno sferičnih do vrlo nepravilnih kontroliranjem procesa u intervalu između dezintegracije para tekućeg metala i skrućivanja kapljice. Sferičnosti čestica praha metala pogoduju:

- visoka površinska napetost metala,
- uski raspon tališta,
- visoka temperatura ulijevanja,
- atomizacija plinom, posebice inertnog,
- mala brzina mlaza,
- dugi put padanja kapljica metala.

Danas se prahovi metala i legura proizvode atomizacijom pomoću tri komercijalne metode:

1. dvo-fluidna atomizacija, koja za raspršivanje koristi vodu ili plin,
2. atomizacija u vakuumu,
3. centrifugalna atomizacija ili proces rotirajuće elektrode (REP proces).

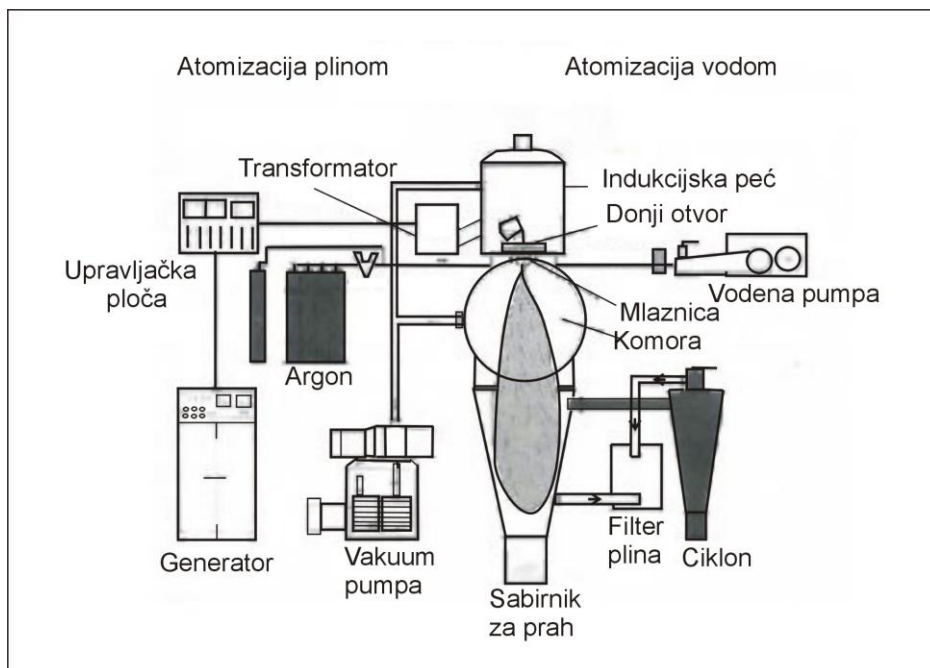
Najvažnija tehnologija raspršivanja taline je dvo-fluidna atomizacija, kojom se proizvodi preko 95 % od ukupne količine praha dobivenog jednom od ove tri metode. Dvo-fluidna atomizacija je postupak u kojem se rastaljeni metal razbija u kapljice pomoću plina, vode ili ulja pod visokim tlakom [2,7,14].

2.4.1. Atomizacija vodom

Atomizacija vodom je najjednostavnija tehnika za dobivanje elementarnih i legiranih prahova metala koji se tale na temperaturama ispod 1600 °C. Danas se komercijalno ovom tehnikom proizvode prahovi željeza, alatnih i nehrđajućih čelika, bakra i njegovih legura, te nikla. Općenito, atomizacija vodom je najekonomičnija metoda atomizacije, jer ne zahtijeva velika ulaganja. Primarno ograničenje upotrebe ove metode je nedovoljna čistoća prahova, te moguća reakcija atomiziranog metala s vodom. Stoga je atomizacija vodom ograničena na metale i legure s malim afinitetom prema kisiku. Ovisno o svojstvima metala ili legura, šarža se može taliti indukcijski na zraku, inertnom plinu ili vakuumu. Ponekad se upotrebljava i elektro-lučno taljenje.

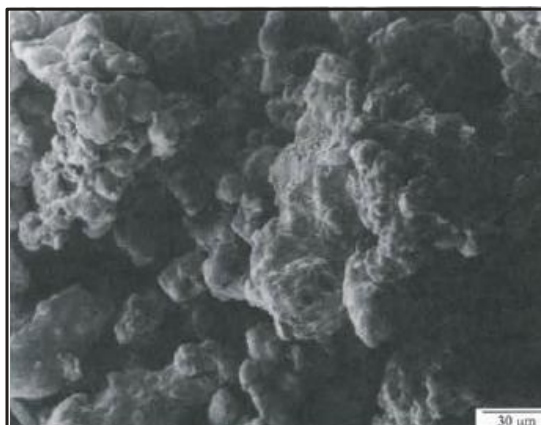
Ako se za raspršivanje rastaljenog metala koristi voda, postupak počinje taljenjem materijala od kojeg se želi dobiti prah. Nakon toga, talina se lijeva u ljevački lonac koji služi

kao spremnik taline. Pomoću mlaznica, koje se nalaze na dnu lonca, kontrolira se doziranje taline, te oblik i smjer mlaza. Pri sudaru kapljice vode pod visokim tlakom i pri niskoj temperaturi sa strujom rastaljenog metala dolazi do naglog povećanja temperature vode (do 1000 °C), što uzrokuje eksploziju kapljice vode, odnosno pare. Ova eksplozija predaje svoju energiju dijelu mlaza rastaljenog metala, te ga odvaja od njegove glavne struje. Dakle, izlazeći iz mlaznice pod visokim tlakom, voda djeluje na mlaz tekućeg metala uzrokujući njegovo raspadanje na veliki broj kapljica metala, koje se hlade i vrlo brzo padaju na dno komore (slika 2.19.). Nakon atomizacije, mješavina vode i metalnog praha se transportira do separatora (centrifugalnih ili magnetskih). Zatim se odvojena voda filtrira, hladi i ponovo vraća u sustav, dok se prah dodatno suši i odvodi iz sustava [2,7,14].



Slika 2.19. Shematski prikaz uređaja za dvo-fluidnu atomizaciju [2]

Prahovi dobiveni atomizacijom vodom sastoje se od čestica nepravilnog oblika hrapave površine (slika 2.20.). Srednji promjer čestica je oko 100 μm , dok je raspodjela veličine čestica relativno široka (10 – 300 μm).

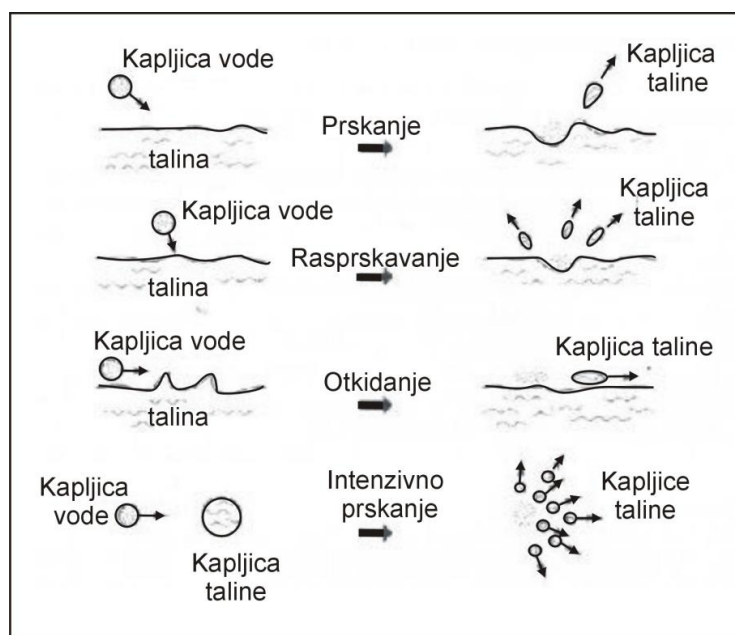


Slika 2.20. Čestice praha željeza dobivene atomizacijom pomoću vode [2]

Brzina hlađenja kapljica kreće se u intervalu 10^3 do 10^5 °C/s. Tlak vode je u rasponu od 5,5 – 21 MPa, a brzina vode od 15 – 40 m/s. Da bi se izbjegla oksidacija čestica prisutna pri upotrebi vode, raspršivanje se može provesti i drugim tekućim medijima, kao npr. ugljikovodicima [2,14].

Dezintegracija mlaza tekućeg metala ili legure u kapljice može nastati prema jednom od četiri mehanizma (slika 2.21.):

- prskanjem mlaza tekućeg metala izazvanim udarnim djelovanjem kapljice vode,
- raspršivanjem kapljica iz mlaza tekućeg metala,
- otkidanjem dijelova površine taline kapljicama vode,
- izazivanjem intenzivnog prskanja kapljice tekućeg metala na više sitnijih kapljica.



Slika 2.21. Shematski prikaz mogućih mehanizama stvaranja kapljica metala u procesu atomizacije vodom [2]

Iako tlak, količina i energija vode, dužina i brzina istjecanja mlaza tekućeg metala utječu na veličinu čestica prahova, primarni utjecaj ipak pokazuje brzina dezintegracije mlaza tekućeg metala ili legure.

Matematički se srednja veličina čestica prahova, D , koja se dobije u procesu atomizacije pomoću vode, može izračunati pomoću izraza:

$$D = \beta \frac{\ln(P)}{v \cdot \sin \alpha} \quad [\text{mm}] \quad (2.14)$$

gdje su: β - konstanta koja obuhvaća karakteristike materijala i utjecaj konstrukcije atomizera,

P - tlak vode u procesu atomizacije [N/mm^2],

v - brzina mlaza vode [mm/s],

α - kut između mlaza tekućeg metala i mlaznice iz koje izlazi voda [$^\circ$].

Ova metoda zahtijeva veliku količinu energije za opskrbu vodom pod visokim tlakom. Značajna je za nisko i visoko legirane čelike, uključujući i nehrđajuće.

Prednosti prahova dobivenih atomizacijom, odnosno atomizacijom vodom podom visokim tlakom su sljedeće:

- sve čestice imaju isti jednoliki sastav,
- moguća je kontrola oblika, veličine i strukture čestice,
- visoka čistoća dobivenih prahova,
- niži kapitalni troškovi [2,14].

2.4.2. Atomizacija plinom

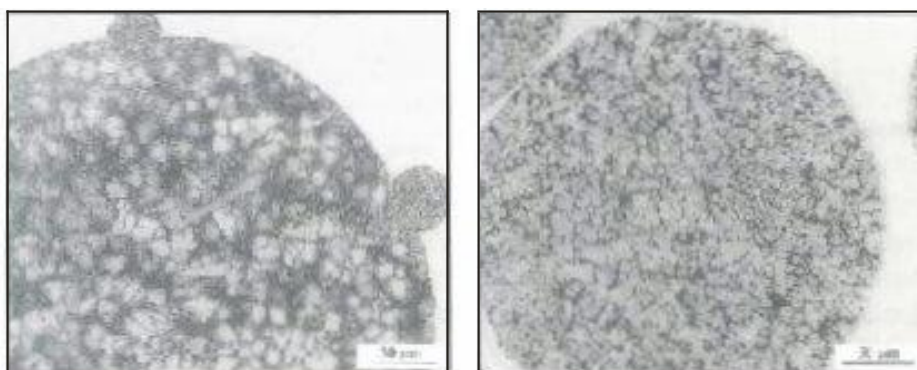
Atomizacija plinom je postupak kod kojeg se kao fluid za raspršivanje mlaza tekućine metala ili legure koristi zrak, dušik, argon ili helij. Ovim načinom se danas najčešće proizvode prahovi aluminija, bakra, željeza, niskolegiranih čelika, alatnog čelika, superlegura, kositra, berilija i titana. Za raspršivanje berilija i titana isključivo se koriste inertni plinovi. Nedostatak ovog postupka je vrlo niska energetska efikasnost (~3%) i skup je ako se moraju koristiti inertni plinovi.

Uređaji za atomizaciju plinom slične su konstrukcije uređajima kojima se provodi atomizacija vodom. Uređaji za taljenje, koji se koriste u procesu atomizacije pomoću vode, primjenjivi su i kod procesa atomizacije plinom. Pri dobivanju prahova reaktivnih metala i legure indukcijsko taljenje se provodi u vakuumu. U odnosu na zrak i dušik, argon i helij puno manje kontaminiraju metal ili leguru. Atomizacijom plinom dobivaju se sitnije čestice, u odnosu na one koje se dobivaju procesom raspršivanja pomoću vode, te su one sfernog oblika i s puno nižim sadržajem kisika. Atomizacija pomoću plina može se provesti u potpuno inertnoj atmosferi, pri čemu se dobivaju vrlo čisti prahovi.

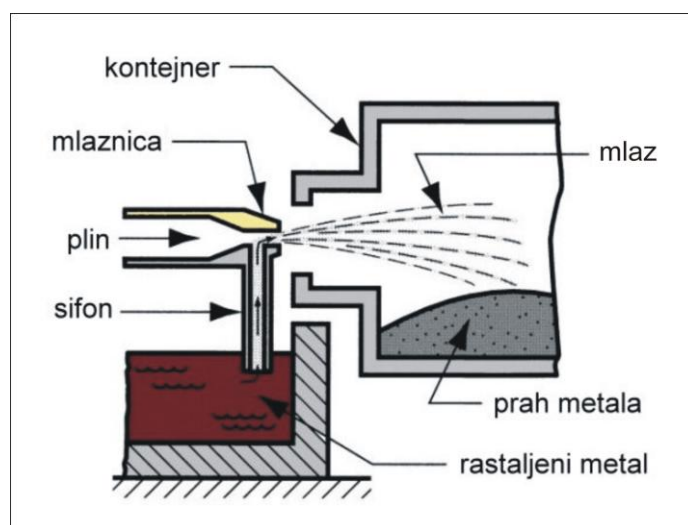
Srednja veličina čestica praha atomiziranog plinom kreće se u rasponu od 20 – 300 µm. Čestice su uglavnom sfernog oblika, glatke površine s prilično širokom raspodjelom veličina čestica. Nepravilni oblici mogu se proizvesti samo u sustavima u kojima reakcije između plina i tekućeg metala uzrokuju formiranje slojeva na čvrstoj površini. Takav primjer pronalazimo kod atomizacije aluminija zrakom [2,7,14].

Prahovi su homogeni, iako njihove karakteristike ovise o velikom broju parametara, kao što su: vrsta plina, zaostala atmosfera, temperatura taljenja i viskoznost taline, vrsta legure, brzina istjecanja tekućeg metala, tlak, temperatura i brzina strujanja plina i geometrija mlaznice. Pregrijavanjem tekućeg metala smanjuje se viskoznost i produžuje postatomizirajuće vrijeme očvršćavanja. Duže vrijeme očvršćavanja rezultira sfernim oblikom kapljica, odnosno čestica. U procesu atomizacije plinom očvrsnute sitne čestice mogu pasti na još neočvrsnute, veće kapljice pri čemu nastaju aglomerati (slika 2.22.a). Kontrolom procesa atomizacije, odnosno sprječavanje turbulencije i miješanja taline u blizini mlaznice, aglomerati se mogu eliminirati, što je vrlo važno za dobro pakiranje čestica pri konsolidaciji (slika 2.22.b) [2].

Kod ovog procesa dobivanja prahova metala i legura, plin velikom energijom udara u mlaz tekućeg metala dezintegrirajući ga u kapljice. Interakcija između plina i tekućeg metala na izlazu iz mlaznice je od velikog značaja za ovaj proces. Plin se širi oko struje tekućeg metala uzrokujući naglo smanjenje tlaka i na taj način „razaranje“ samog mlaza, odnosno prekid kontinuiranog tekućeg filma i njegovu dezintegraciju u ligamente i sferne kapljice (slika 2.23).



a) primjer loše kontrole procesa (aglomerati) b) primjer korektne kontrole procesa
Slika 2.22. Čestice prahova legure bakra dobivene procesom atomizacije plinom [2]



Slika 2.23. Atomizacija plinom [15]

Pri matematičkom proračunu veličine čestica koje se dobivaju u ovom procesu potrebno je uzeti u obzir više parametara. Srednja veličina čestica, D , dana je izrazom:

$$D = k \cdot d \left(1 + \frac{M_t}{M_g} \right) \cdot \frac{\eta_t}{\eta_g \cdot W_e} \quad [\text{m}] \quad (2.15)$$

gdje su: k - empirijska konstanta,

d - promjer mlaza tekućeg metala ili legure [m],

M_t - maseni protok mlaza tekućeg metala ili legure [kg/s],

M_g - maseni protok plina [kg/s],

η_t - viskozitet tekućeg metala ili legure [$\text{N/m}^2\text{s}$],

η_g - viskozitet plina [$\text{N/m}^2\text{s}$],

W_e - Weberov broj dan izrazom:

$$W_e = \rho_g \cdot V_g^2 \cdot \frac{d_L}{2\gamma_t} \quad (2.16)$$

pri čemu su: ρ_g - gustoća plina [kg/m^3],

V_g - brzina plina [m/s],

γ_t - površinska energija tekućeg metala ili legure [N/m],
 d_L - promjer ligamenta [m].

Međutim, za izračunavanje srednje veličine čestica u praktičnim uvjetima koriste se empirijski podaci prema relaciji:

$$D = \frac{C}{V_g} \cdot \left(\frac{\gamma_t}{\rho_t} \right)^{0,22} \cdot \left(\frac{\eta_t}{\rho_t} \right)^{0,57} \quad [\text{m}] \quad (2.17)$$

gdje su: C - geometrijska konstantna mlaznice,
 V_g - brzina plina [m/s],
 γ_t - površinska energija tekućeg metala ili legure [N/m],
 ρ_t - gustoća tekućeg metala ili legure [kg/m³],
 η_t - viskozitet tekućeg metala ili legure [N/m²s].

Tlakovi pri atomizaciji plinom su obično u rasponu od 1,4 – 4,2 MPa, a brzina plina je 50 – 150 m/s. U tim uvjetima brzina hlađenja čestica je oko 10² °C/s.

Izbor odgovarajućeg plina određuju njegova fizikalna i kemijska aktivnost prema leguri, te cijena. Pri dobivanju prahova iz tekućih metala raspršivanjem najčešće se koriste zrak, para, dušik i argon, a rijede i helij te plinovi koji sadrže CO i CO₂. Fizikalna svojstva plinova navedena su u tablici 2.2. [2,14].

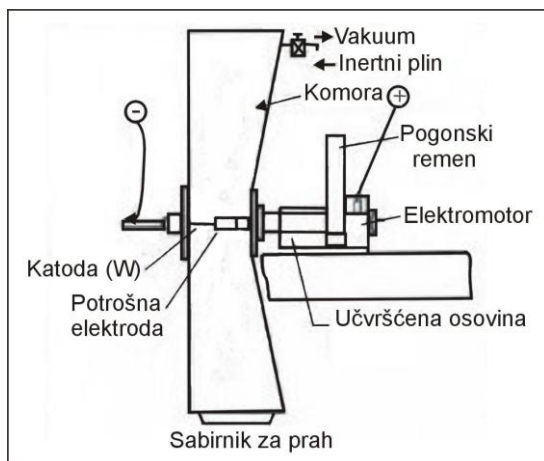
Tablica 2.2. Fizikalna svojstva plinova na sobnoj temperaturi [2]

Plin	Toplinska vodljivost, m °C	Dinamički viskozitet, Pa s	Gustoća, kg/m ³	Koeficijent prijenosa topline konvekcijom, α_k
Zrak	256	18,1	1,293	3115
N	257	17,4	1,250	3215
Ar	171	22,2	1,784	1770
He	1475	19,4	0,178	5100
CO	246	17,7	1,250	23580
CO ₂	161	14,6	1,977	2150

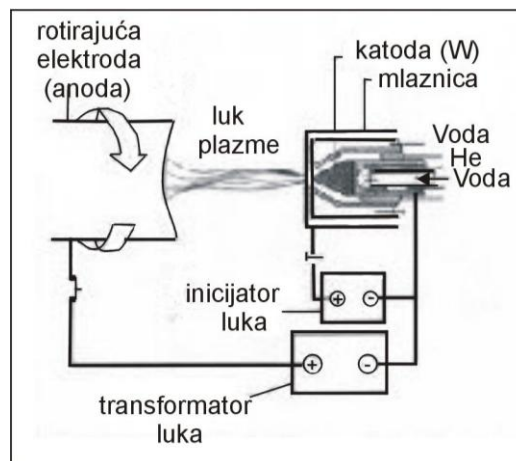
2.4.3. Centrifugalna atomizacija (Atomizacija rotirajućom elektrodom (REP proces))

Osnova centrifugalne atomizacije je izbacivanje rastaljenog metala iz brzo rotirajućeg kontejnera, s ploče ili diska. U procesu atomizacije rotirajućom elektrodom (REP proces) materijal u obliku elektrode brzo rotira dok se na jednom kraju tali električnim lukom. Rastaljeni metal skrućuje prije nego udari unutrašnji zid kontejnera ispunjenog inertnim plinom. Uređaj za raspršivanje sastoji se od potrošne elektrode odgovarajućeg materijala koja predstavlja anodu i elektrode od volframa (katoda) koja ima ulogu proizvođača luka ili plazme (slika 2.24.).

Ovaj proces je primarno razvijen za atomizaciju legure titana visoke čistoće s malim udjelom kisika i za superlegure. Međutim, koristi se i za dobivanje prahova visokolegiranih ili reaktivnih metala, kao što su cirkonij i kobalt-krom legure [2,7,14].



Slika 2.24. Shematski prikaz REP procesa[2]



Slika 2.25. Shematski prikaz PREP procesa [2]

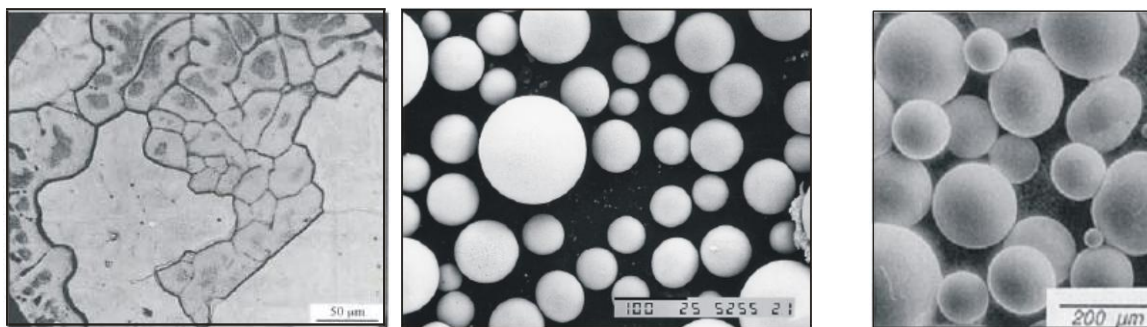
Kada se za taljenje koristi plazma (slika 2.25.), proces se naziva plazma proces rotirajuće elektrode (PREP proces, *engl. Plasma Rotating Electrode Process*). Potrošna elektroda koja se tali može rotirati brzinom i većom od 50 000 okretaja/min na njenom kraju. Rotacija elektrode je omogućena vanjskim motorom. Nakon što se uspostavi luk, kraj elektrode se tali, a uslijed okretanja i djelovanja centrifugalne sile dolazi do odvajanja kapljica od osnovnog metala ili legure. Vrlo je važno da su elektrode precizno dimenzionirane i ravne. Da bi se spriječila oksidacija čestica, odvajanje kapljica, njihov let, tj. padanje te hlađenje, odvijaju se u atmosferi inertnog plina [2,14].

Kod REP i PREP procesa koriste se dva tipa uređaja za raspršivanje:

1. s kratkom potrošnom elektrodom, dužine oko 25 cm i promjera 6,5 cm i
2. s dugačkom potrošnom elektrodom, dužine 150 cm i promjera 6,5 cm.

Kratke elektrode se koriste kod legura koje su krhke, dok se dugačke elektrode koriste za dobivanje veće količine praha. Promjenjive veličine kod ovog procesa su promjer i brzina okretanja elektrode. Kod REP-tehnike koristi se inertna atmosfera (argon ili helij), međutim, ipak može doći do kontaminacije praha. Obično se radi o malim količinama volframa koje se mogu negativno odraziti na mehanička svojstva materijala. Kod PREP procesa sastav i čistoća prahova odgovaraju sastavu i čistoći anode, odnosno ovim postupkom se izbjegava kontaminacija prahova.

Čestice prahova proizvedene REP ili PREP procesom su sfernog oblika i glatke površine (slika 2.26.). Veličina čestica je u intervalu od 50 do 400 μm , dok je brzina hlađenja kod ovih procesa manja nego kod atomizacije vodom ili plinom, i iznosi 10^2 do 10^3 $^\circ\text{C/s}$. Jedna od prednosti centrifugalne atomizacije je uski raspon raspodjele veličine čestica [2,7,14].



a) REP proces

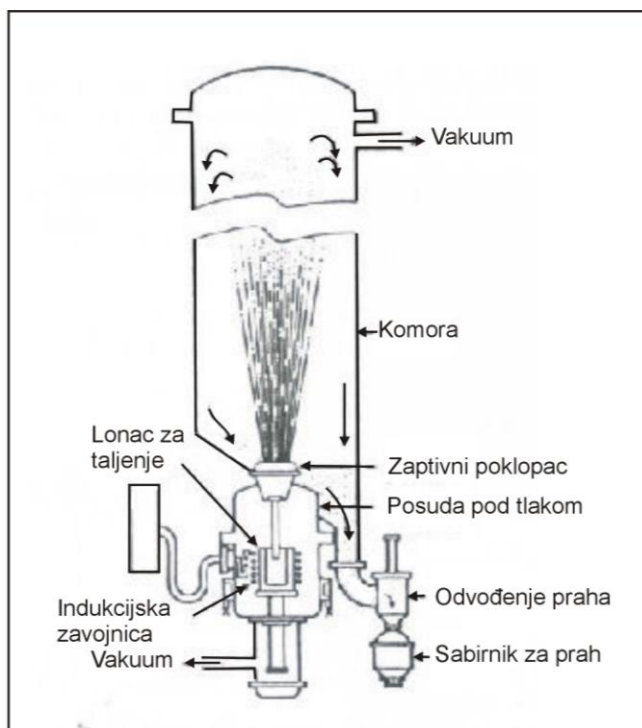
b) PREP proces

Slika 2.26. Čestica praha a) bakra i superlegure na bazi nikla (Udimet 700) i b) legure titana Ti-6Al-4V [2,8,33]

2.4.4. Atomizacija u vakuumu

Atomizacija u vakuumu je proces u kojem se rastaljeni metal prezasićen plinom koji je pod tlakom, naglo izloži vakuumu. Tada dolazi do ekspanzije plina koji izlazi iz otopine i uzrokuje dezintegraciju odnosno atomizaciju tekućeg metala. Osnova ovog procesa je ovisnost topljivosti plina u talini metala i o tlaku. Atomizacijom u vakuumu mogu se dobiti prahovi super legura na osnovi nikla i kobalta, aluminija, bakra i željeza. Glavna upotreba prahova dobivenih atomizacijom u vakuumu je u proizvodnji diskova plinskih turbina i složenih dijelova injekcijskim prešanjem [2,7,14].

Uređaj za raspršivanje se sastoji od dvije vertikalne radne komore, pri čemu se u donjoj komori legura tali i komprimira, dok je gornja komora pod vakuumom i u njoj se nalazi kolektor za prah (slika 2.27.).

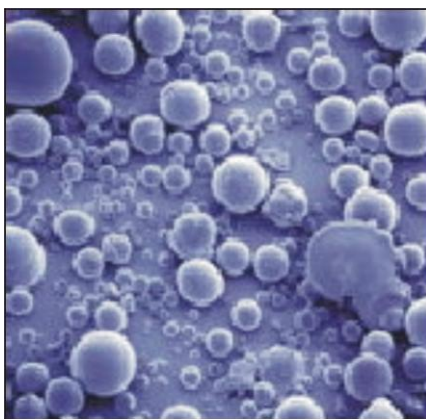


Slika 2.27. Shematski prikaz procesa atomizacije u vakuumu [2]

Proces dobivanja metala i legura započinje indukcijskim taljenjem, nakon čega se talina komprimira mješavinom inertnog plina i vodika pod tlakom od 1 do 3 MPa. Rastaljeni metal preko cijevi odgovarajućeg oblika prelazi u komoru pod vakuumom u kojoj se dezintegrira. Potrebna energija za dezintegraciju proizlazi iz velike brzine otopljenog prezasićenog plina iz tekućeg metala. Tijekom taljenja donja komora mora biti pod vakuumom i manjeg volumena u odnosu na gornju komoru, jer dolazi do isključivo vertikalnog kretanja.

Brzina hlađenja kapljica je manja nego u procesu atomizacije plinom (iznosi oko 10^2 °C/s), jer je tlak plina u gornjoj komori relativno nizak. U ovom slučaju prijenos topline (hlađenje) obavlja se radijacijom, dok se kod atomizacije plinom hlađenje provodi konvekcijom. Parcijalni tlak vodika koji se otapa u tekućem metalu u procesu atomizacije u vakuumu kontrolira se pomoću sastava mješavine plinova. Koncentracija otopljenog vodika obično se kreće od 10^{-4} do 10^{-3} mas.%. Prahovi proizvedeni ovim procesom sadrže glatke i sferne čestice (slika 2.28.) veće čistoće od prahova dobivenih drugim postupcima, dok je raspodjela veličine čestica široka i kreće se u rasponu od 1 do 500 μm . Dobiveni prahovi su po obliku i raspodjeli veličine čestica slični onima dobivenim atomizacijom u inertnom plinu [2,7,14].

Općenito, efekt procesa atomizacije je ograničen zbog nedovoljnog iskorištenja energije pri dobivanju prahova. Kod atomizacije plinom vrlo sitne čestice prahova ne mogu se dobiti jednostavnim povećavanjem tlaka. Da bi čestice bile što sitnije Weberov broj mora biti u intervalu od 10^3 do 10^4 , a plin mora imati veliku gustoću i brzinu.



Slika 2.28. Čestice praha superlegure na bazi nikla dobivene atomizacijom u vakuumu [34]

Atomizacija vodom pruža homogeniju mikrostrukturu u odnosu na ostale tehnike raspršivanja, ali se povećava sadržaj oksida u česticama prahova u znatnoj mjeri. Pri dobivanju visokolegiranih prahova ovom metodom, površinska oksidacija i nepravilan oblik čestica predstavljaju najveći problem. Kod legura koje sadrže reaktivne elemente poput kroma, titana ili aluminija, sadržaj kisika može biti i 2000 ppm, tako da se u tom slučaju prahovi dobivaju raspršivanjem inertnim plinom. U tablici 2.3. navedene su neke osnovne karakteristike prahova metala i legura dobivenih različitim načinima raspršivanja [2].

Tablica 2.3. Neke osnovne karakteristike prahova metala i legura dobivenih različitim načinima raspršivanja [2]

Prah	Proces	Oblik	D ₅₀ , μm	O ₂ , ppm	Nasipna gustoća, g/cm ³
Al	IGA	Sferni	30	6 000	1,3
Al-legure	AA	Zaobljen	65	11 000	0,9
Mesing	WA	Nepravilan	38	800	2,7
Bronca	AA	Sferni	125	700	5,0
Cu	WA	Nodularni	62	3 300	2,3
Fe	IGA	Sferni	66	1 500	4,5
Fe	CA	Sferni	75	1 000	4,7
čelik	IGA	Sferni	12	1 000	3,8
Čelik	WA	Nepravilan	60	2 000	2,6
Alatni čelik	WA	Nodularni	70	1 000	1,8
Ti-legure	CA	Sferni	175	1 300	2,6

IGA (Inert Gas Atomization) – atomizacija pomoću inertnog plina

AA (Air Atomization) – atomizacija pomoću zraka

WA (Water Atomization) – atomizacija pomoću vode

CA (Centrifugal Atomization) – centrifugalna atomizacija

Već je spomenuto da mlaznica predstavlja najvažniji dio uređaja za atomizaciju tekućih metala i legura. O izboru tipa mlaznice, odnosno o odgovarajućim konstrukcijskim parametrima mlaznice ovise svojstva čestica atomiziranih prahova (veličina i oblik čestica, raspodjela veličine čestica). Pri raspršivanju tekućeg metala ili legure u kapljice, općenito se mogu koristiti tri tipa mlaznica:

- mlaznice pod tlakom,
- rotirajuće mlaznice i
- dvo-fluidne (pneumatske) mlaznice.

Kod prvog tipa, tekući metal je unutar mlaznice izložen djelovanju visokog tlaka pomoću kojeg se dezintegrira u kapljice i tako raspršen istiskuje u odgovarajući prostor. Ovisno o konstrukciji, mlaznice pod tlakom mogu biti u obliku punog ili šupljeg konusa, sa zarezima, vibrirajuće ili udarne. Različite konstrukcije mlaznica daju i različitu raspodjelu veličine kapljica (čestica). Najuza raspodjela se postiže kod mlaznica sa šupljim konusom te udarnih mlaznica.

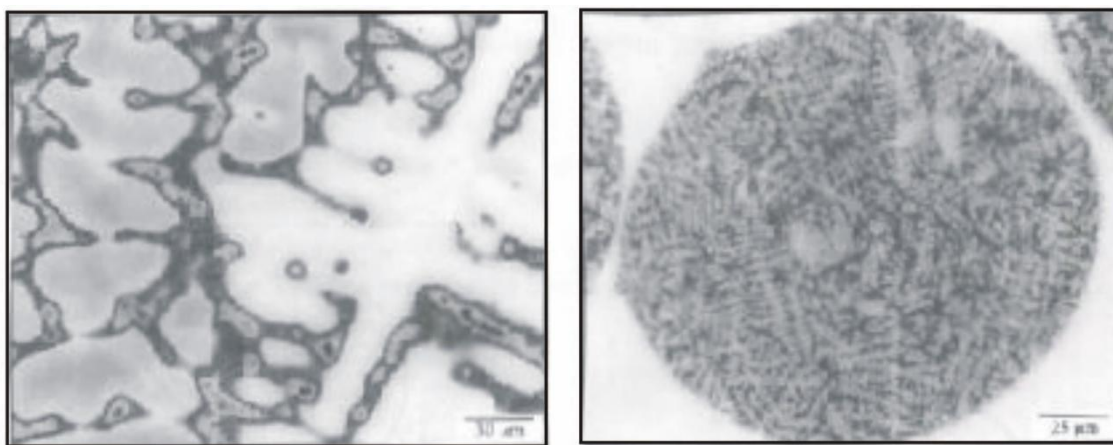
Osnovna karakteristika rotirajućih mlaznica je istjecanje mlaza tekućeg metala pod djelovanjem niskog tlaka. Sastavni je dio uređaja za centrifugalnu atomizaciju, odnosno upotrebljava se kod onih varijanti centrifugalnog raspršivanja koja sadrže posude za taljenje metala ili legura (npr. kod atomizacije pomoću rotirajućeg diska).

Za raspršivanje talina metala i legura najčešće se upotrebljavaju dvo-fluidne mlaznice. U odnosu na rotirajuće mlaznice i one pod tlakom, dvo-fluidne mlaznice omogućavaju dobivanje sitnijih čestica u procesu atomizacije. Upotrebom većeg broja ovih mlaznica manjih dimenzija, može se postići uža raspodjela veličine čestica, nego s manjem brojem ovakvih

mlaznica ali većih dimenzija. U svrhu postizanja maksimalnog broja malih kapljica (sitnih čestica) potrebno je upotrijebiti veći broj malih mlaznica kod kojih je omogućeno djelovanje vrlo visokih tlakova plina. Kod uređaja kod kojih se koriste dvo-fluidne mlaznice dezintegracija mlaza tekućeg metala se provodi djelovanjem plina ili vode iz odgovarajućih mlaznica. Kontakt između mlaza tekućeg metala i fluida za atomizaciju može se ostvariti ili na samom izlazu iz mlaznice ili na nekoj nižoj udaljenosti od otvora mlaznice [2].

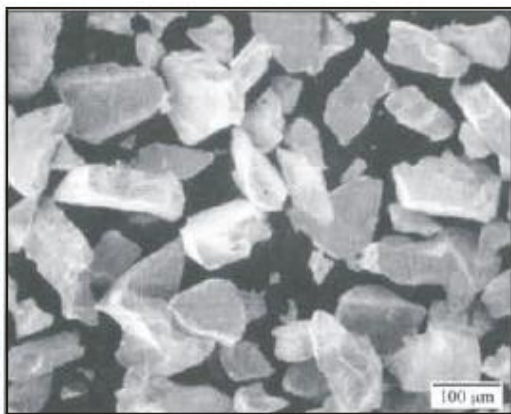
2.5. Dobivanje specifičnih i ultradisperznih metalnih prahova

Procesima brzog očvršćavanja danas se mogu vrlo uspješno dobiti tzv. „novi“ materijali (npr. kompoziti), odnosno materijali s poboljšanim svojstvima u odnosu na postojeća. Razvijene su mnoge varijante različitih procesa brzog očvršćavanja, ali iako postoje razlike u konstrukcijskim i tehnološkim parametrima, fundamentalni principi procesa nisu bitno promijenjeni. Za sve ove procese je karakteristično brzo pregrijavanje čvrste smjese, pri čemu dolazi do znatne topljivosti legiranih elemenata u tekućoj matrici, te zakaljivanje materijala. Očvršćavanje je praćeno znatnim pothlađenjem tekuće faze, što uzrokuje povoljne mikrostrukturne efekte, kao što su: mala veličina zrna, uski opseg mikrosegregacije ili njeno potpuno odsustvo, formiranje metastabilnih kristalnih i amorfni faza. Struktura prahova proizvedena brzim očvršćavanjem bitno se razlikuje u odnosu na materijale očvršćute u ravnotežnim uvjetima, odnosno one dobivene tehnikama ingot metalurgije (slika 2.29.) [2,3].

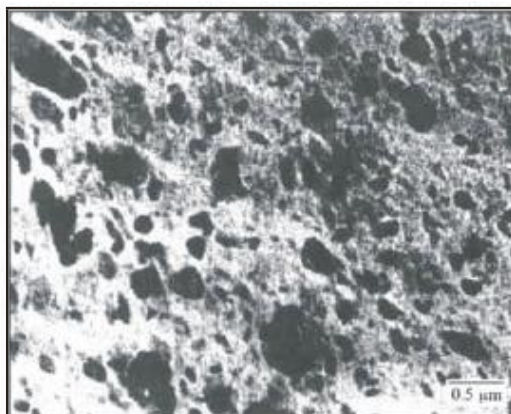


Slika 2.29. Usporedba mikrostrukture Cu-Ti-B legure dobivene: a) konvencionalnim lijevanjem b) brzim očvršćivanjem [2]

U ekstremnom slučaju, struktura prahova može biti amorfna, odnosno staklasta sa slučajnim rasporedom atoma u tekućoj fazi. Suprotno kristalnim tijelima, kod kojih se struktura karakterizira postojanjem uređenosti na velikim udaljenostima (s jediničnom ćelijom koja se ponavlja), amorfne legure imaju strukturu kod koje je uređenost samo na kratkim udaljenostima. Da bi amorfna struktura uopće mogla nastati, nužno je da minimalna razlika u veličini konstitutivnih atoma bude 5 %. Najpoznatiji materijali kod kojih se može formirati amorfna struktura u procesu brzog očvršćavanja su legure: Cd-Co, Fe-B, Mg-Zn, Ti-Br, Zr-Cu, Pd-Si i Nb-Ni, dok se mehaničkim legiranjem (također postupak za dobivanje amorfne faze) proizvode amorfne legure sustava: Al-Fe, Al-Ti, Al-Ta, Co-Ti, Cu-Ti, Cu-Zr (slika 2.30.).



Slika 2.30. Čestice praha amorfne legure dobivenog brzim očvršćavanjem i mljevenjem [2]



Slika 2.31. Submikronska struktura praha metala Al-20at.%Mo mehaničko-kemijski tretiranog 1000 h [2]

Osim metala i legura s amorfnom strukturom, procesima brzog očvršćivanja mogu se dobiti i materijali sa strukturom koje se nalaze između amornih s jedne strane, i istoosnih te dendritnih struktura s druge strane. Ove strukture s veličinom zrna od 20 – 1000 nm nazivaju se submikronske, odnosno nanostrukture (slika 2.31.), a materijali submikronski ili nanokristalni materijali.

Proizvodnja nanokristalnih materijala odvija se u dvije faze. U prvoj fazi se, isparavanjem rastaljenog metala u atmosferi helija i hlađenjem pare, na vanjskom zidu posude, koja je ispunjena tekućim dušikom, formiraju nanokristali. U drugoj fazi dobiveni prah nanokristala pada u uređaj za kompaktiranje. Kompaktiranje prahova se provodi na sobnoj temperaturi i pri tlaku od 5 GPa. Naknadnim sinteriranjem otpresaka dobivaju se masivni uzorci submikronske strukture, s gustoćom preko 90 % od teorijske gustoće materijala. Karakteristike materijala submikronske strukture, u usporedbi s materijalima kristalne strukture, su bolja svojstva u pogledu plastičnosti, čvrstoće i tvrdoće. Međutim, postoje još uvijek određeni problemi kod sinteze i karakterizacije ovakvih prahova, prije svega zbog aglomeracije ultrasitnih čestica.

Koja će se od navedenih metoda proizvodnje praha odabrati, ovisi o dostupnosti sirovina i o konačnoj primjeni proizvoda. Odabir postupka prema konačnoj primjeni ovisi o karakteristikama praha [2,14].

3. KARAKTERIZACIJA PRAHOVA

Karakterizacija praha vrlo je bitan korak za sve etape tehnološkog procesa dobivanja gotovoga sinteriranog proizvoda. Omogućuje optimizaciju pojedinih parametara koji se odnose na mljevenje, kompaktiranje i sinteriranje, kao i na sastav, mikrostrukturu te konačna svojstva gotovog proizvoda. Karakterizacija praha se provodi prije postupka definiranja parametara tehnološkog postupka dobivanja gotovoga sinteriranog proizvoda, a obuhvaća određivanje sljedećih svojstava:

- kemijska (sastav, čistoća),
- fizikalna (dimenzije i oblik čestica),

- metalurška (nasipna gustoća, stlačivost i brzina tečenja) [19].

Uspjeh bilo kojeg postupka metalurgije praha u velikoj mjeri ovisi o potpunoj karakterizaciji i kontroli prahova metala. Metoda proizvodnje prahova utječe na kemiju i strukturu čestica, neovisno o preciznoj raspodjeli veličine čestica. Ova svojstva utječu i na ponašanje praha tijekom kompaktiranja i sinteriranja, te na sastav, strukturu i svojstva sinteriranog materijala [14].

Karakterizacija prahova obuhvaća:

- a) analizu individualne čestice,
- b) analizu mase čestica koje čine prah i
- c) analizu praznog prostora između čestica u masi praha.

Potpuna karakterizacija prahova metala i legura povezana je s izuzetno velikim brojem teškoća, obzirom na cijeli niz promjenjivih čimbenika koji definiraju kompleksni sustav u praškastom stanju. Pri tome, vrlo često, jedan čimbenik uvjetuje cijeli niz drugih [2].

3.1. Uzimanje uzoraka

Prvi korak pri karakterizaciji prahova je uzimanje uzoraka za analizu (uzorkovanje) i eliminiranje eventualne pogreške koja se može pri tome pojaviti.

Uzimanje reprezentativnih uzoraka nekog praha za analizu često može biti povezano s određenim poteškoćama. Na primjer, proizvodnja određenog praha može biti u tonama, dok se masa uzorka za analizu mjeri u kilogramima, a kod suvremenih uređaja čak u gramima.

Ukupna pogreška u mjerenoj raspodjeli veličine čestica sastoji se od analitičke pogreške i pogreške uzorkovanja, koja uvijek mora biti manja od analitičke.

Za pogrešku uzorkovanja od 1%, uzorak treba sadržavati 10 000 čestica. Za praktične brojačke metode to je vrlo veliki broj, te se stoga koriste automatski sustavi. Međutim, kod drugih metoda analize veličine čestica broj čestica u uzorku je obično znatno veći od ovog. Očito je da se pogreška uzorkovanja može minimizirati povećanjem mase uzorka.

Greške kod uzimanja uzoraka mogu se izbjeći ako se koriste neka osnovna pravila. Prije svega, uzorke je potrebno uzimati odmah po dobivanju prahova, a ne nakon dužeg vremena, jer se na taj način izbjegava moguća kontaminacija čestica kisikom. Zatim, uzorci se moraju uzimati s više mjesta (pozicija), a ne samo jednog. Vrlo je važno naglasiti da se korektna karakterizacija može izvršiti samo kod disperznih prahova kod kojih čestice nisu aglomerirane. To je posebno važno kod sitnih čestica metala ili legura (ispod 100 μm), jer one ne pokazuju tendenciju sljepljivanja. Da bi se disperznost čestica održala, dodaju se površinski aktivni agensi, odnosno polarne molekule s dodanim anionskim ili kationskim skupinama na kraju ugljikovodičnog lanca: hidrosilima, sulfanatima, sulfatima, amonijakom [2,7].

3.2. Određivanje oblika čestica, specifične površine, međučestičnog trenja

Postoje mnoge različite metode za analizu veličine čestica, koje se mogu primijeniti na prahovima, suspenzijama, gelovima, aerosolima itd. One koje su važne za metalurgiju praha mogu se klasificirati kao:

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

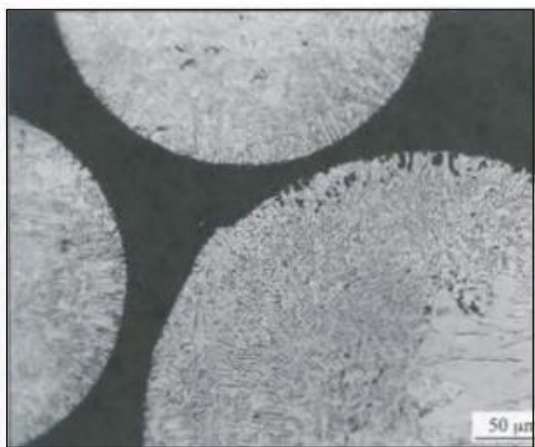
Pri analizi individualnih čestica potrebno je razdvojiti karakteristike vezane za sami materijal od karakteristika koje su povezane s načinom proizvodnje. Osnovne karakteristike metalnog materijala su: kristalna struktura, teorijska gustoća, temperatura taljenja, plastičnost, elastičnost, dok su karakteristike koje ovise o načinu proizvodnje prahova:

- oblik čestica,
- veličina čestica,
- poroznost čestica,
- stanje površine,
- mikrostruktura,
- čistoća,
- sadržaj plina u česticama,
- količina oksida na površini,
- vrsta i količina defekata,
- reaktivnost itd. [2,7].

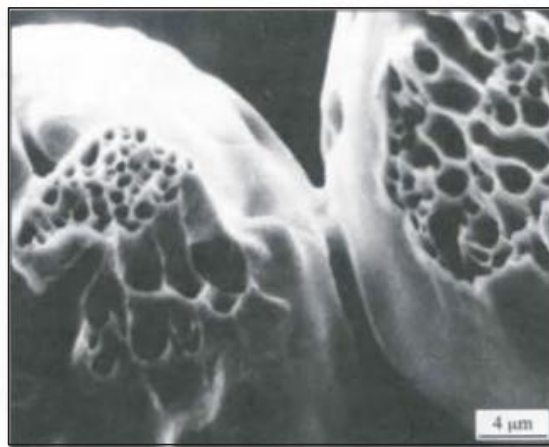
3.2.1. Struktura čestica praha

Analiza strukture čestica prahova značajna je zbog potvrđivanja uspješnosti metode kojom je prah dobiven, kao i određenih problema koji mogu nastati u procesu proizvodnje prahova.

Na osnovi strukturne analize, pomoću svjetlosnog mikroskopa, mogu se dobiti informacije o unutrašnjim porama prisutnim kod čestica prahova, promjeni homogenosti u strukturi (slika 3.1.), segregaciji, uključcima ili oksidima.



Slika 3.1. Struktura čestica praha Ni_3Al (svjetlosni mikroskop) [2]



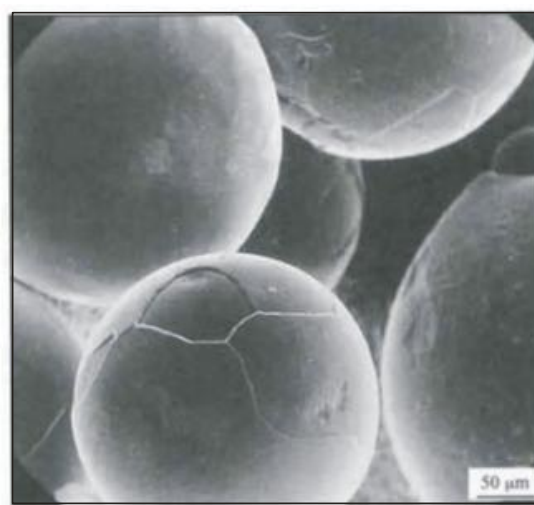
Slika 3.2. Plinom atomizirane čestice bakra, sinterirane u vodiku na 850 °C, 7 min (svjetlosni mikroskop) [2]

Prisustvo unutrašnjih pora u česticama, karakteristično za procese dobivanja prahova raspršivanjem, je nepoželjno, jer smanjuje vibriranu gustoću prahova, uzrokuje „bubrenje“ materijala pri njegovoj toplinskoj obradi (uslijed prisustva plinova u prazninama), izaziva nekontrolirane promjene dimenzija tijekom procesa sinteriranja, odnosno izravno utječe na pogoršanje mehaničkih svojstava konačnog proizvoda. Vrlo ih je teško eliminirati i zbog toga je vrlo važna njihova identifikacija (slika 3.2.).

Vrlo važne informacije vezane za mikrostrukturu mogu se dobiti primjenom većih povećanja, upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Ovom se tehnikom može identificirati morfologija površine (slika 3.3.), oksida (slika 3.4.), nečistoća i aglomerata, a također se može uočiti deformacija ili prijelom čestica.

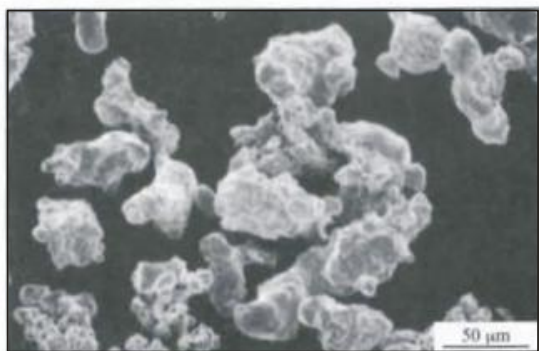


Slika 3.3. Struktura čestice praha superlegure na bazi nikla (SEM) [2]

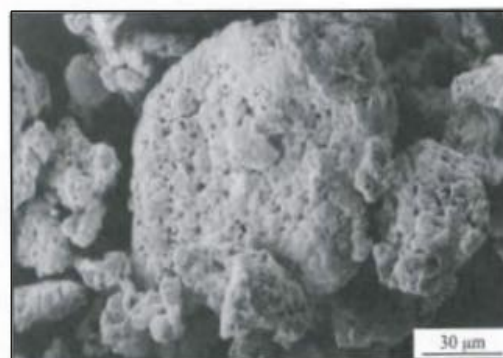


Slika 3.4. Struktura čestica praha Ti6Al4V legure (SEM) [2]

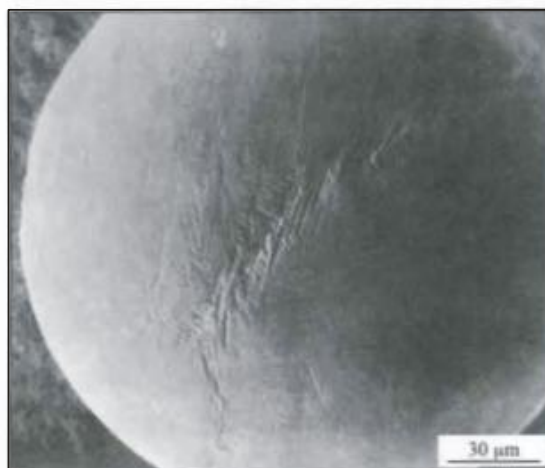
Ovisno o tehnici dobivanja prahova, morfologija površine čestica može biti hrapava ili glatka. Hrapava površina je karakteristična za čestice dobivene atomizacijom pomoću vode (slika 3.5.), kao i za čestice proizvedene kemijskim putem (redukcijom, slika 3.6.). Glatka površina karakteristična je za čestice dobivene atomizacijom pomoću plina (slika 3.7.).



Slika 3.5. Čestice praha bakra dobivene atomizacijom pomoću vode (SEM) [2]

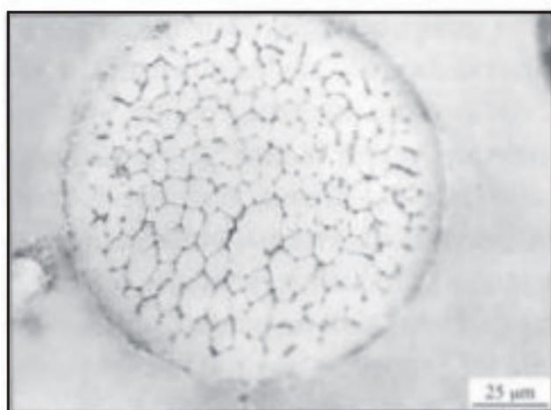


Slika 3.6. Čestice praha željeza dobivene redukcijom pomoću vodika (SEM) [2]

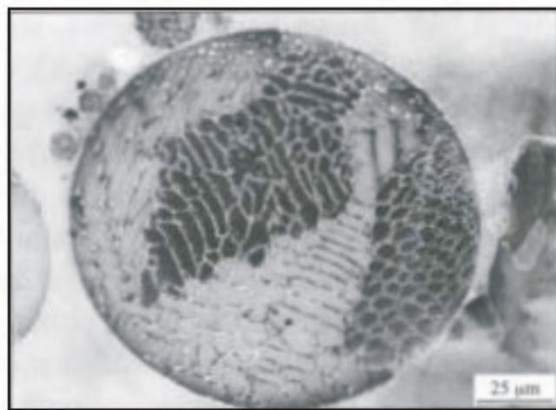


Slika 3.7. Čestica praha bakra dobivenog centrifugalnom atomizacijom (SEM) [2]

Analizom unutrašnje mikrostrukture pri većim povećanjima može se na osnovi dendritne (slika 3.3.) ili celularne substrukture (slika 3.8a) odrediti brzina hlađenja pri dobivanju brzoočvrnutih prahova. Također, kod jedne iste čestice predlegiranog, brzoočvrnutog praha može se uočiti prisustvo različite morfologije (celularne i dendritne, slika 3.8b) [2].



a) celularna struktura



b) dendritno-celularna struktura

Slika 3.8. Mikrostruktura čestica praha Cu-Ti-B legure dobivenih atomizacijom pomoću plina [2]

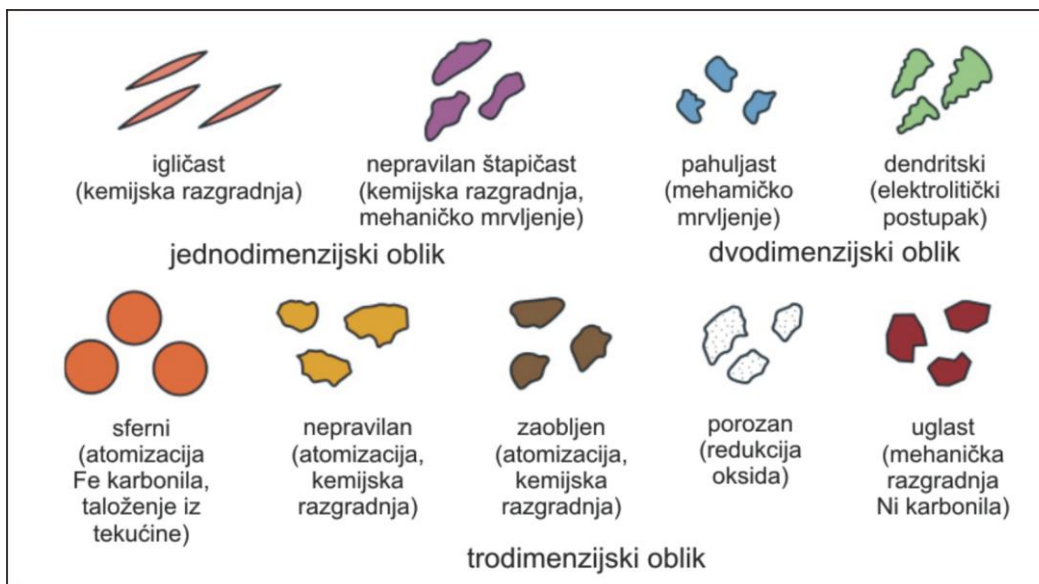
3.2.2. Oblik čestica praha

Oblik i veličina čestica praha su osnovna fizikalna svojstva čestica praha, koja utječu na parametre tehnološkog postupka dobivanja. Za opisivanje i definiranje oblika čestica praha koriste se dvije metode:

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

Postoje različiti oblici čestica praha koji ovise o sirovini i načinu dobivanja praha, a karakterizira ih dimenzionalnost čestice i konture površine. Kategoriziraju se u tri osnovne skupine sukladno normi ISO 3252. Kategorizacija čestica praha u skupine i metode dobivanja

istih prikazana je na slici 3.9. Većina čestica praha je trodimenzionalna i mogu se smatrati istoosnima [14,35].



Slika 3.9. Oblici čestica praha i metode njihovog dobivanja [35]

Sferične čestice su najjednostavniji i idealni primjer oblika čestica praha. Porozne čestice se razlikuju od nepravilnih zbog prisustva poroznosti, koja sama po sebi može biti nepravilna i po obliku i po veličini. Velika količina poroznosti u značajnoj mjeri otežava svaku karakterizaciju oblika čestica. Unatoč istovrsnoj pripremi, realni prahovi ne moraju sadržavati čestice iste veličine, iako im oblik u osnovi može biti isti. Stoga, kada točno opisujemo prahove, moramo govoriti o raspodjeli veličine odnosno distribuciji [14].

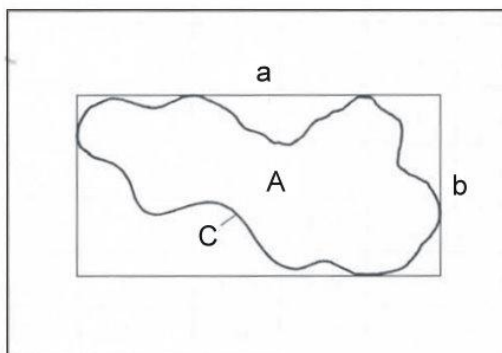
Oblik čestica utječe na svojstva prahova, kao što su: brzina tečenja, nasipna gustoća, stlačivost, mogućnost sinteriranja, viskoznost. Osim toga, iz oblika se može dobiti informacija o načinu proizvodnje prahova i odgovarajućim parametrima procesa. Budući je kvantitativno opisivanje oblika čestica povezano s određenim poteškoćama, češće se koristi kvalitativno opisivanje. Oblik čestica varira u ovisnosti o njihovoj veličini i načinu proizvodnje [2,35].

Oblik čestica praha ima vrlo značajnu ulogu za konačna svojstva sinteriranoga materijala. Tako, primjerice, čestice praha nepravilna, štapičastog oblika posjeduju niže vrijednosti nasipne gustoće i brzine tečenja, ali vrlo dobru stlačivost i sinterabilnost. Sferne čestice praha posjeduju više vrijednosti nasipne gustoće i brzine tečenja, ali, s druge strane, lošije karakteristike stlačivosti i sinteriranja. Na temelju dosadašnjih istraživanja ustanovljeno je da unatoč lošijim karakteristikama stlačivosti i sinteriranja čestice praha sfernog oblika daju optimalne rezultate [19].

3.2.3. Veličina čestica praha

Veličina čestica praha je najvažniji čimbenik pri miješanju prahova. Vrijedi općenito pravilo prema kojem je mogućnost dobivanja ujednačene smjese veća što je veća ujednačenost čestica praha ili smjese prahova. Ona je identična s realnom linearnom dimenzijom čestice samo u određenim slučajevima. Većina metoda za mjerenje veličine čestica doprinosi ovisnosti svojstva o veličini čestice. To svojstvo je onda povezano s linearnom dimenzijom.

Veličina čestica prahova određuje se preko njenih dimenzija, a ovisi o tehnici mjerenja, određenim parametrima vezanim za mjerenje, te obliku čestica. Inače, većina uređaja za određivanje veličine čestica koristi geometrijske parametre usvajajući sferni ili pravokutni oblik čestice (slika 3.10.) [2,7].



Slika 3.10. Najmanji mogući pravokutnik nacrtan oko projekcije čestice [2]

Pri analizi veličine čestica koriste se geometrijske vrijednosti, kao što su: površina, projektirana površina, maksimalna dimenzija, minimalna površina poprečnog presijeka, volumen. Ovisno o obliku, često je veličinu čestice vrlo teško izmjeriti. Drugim riječima, što je složeniji oblik čestice, broj mogućih mjerenja dimenzija raste. Na primjer, kod sfernih čestica veličina se određuje jednim parametrom – promjerom, dok se kod pločastog oblika čestice za postupno određivanje veličine moraju izmjeriti dvije veličine: promjer i širina. Povećanjem nepravilnosti oblika, broj geometrijskih parametara raste.

Kod složenog oblika čestice (slika 3.10.) za određivanje veličine mogu se iskoristiti karakteristike čestice preko faktora x, y, z (tablica 3.1., slika 3.11.):

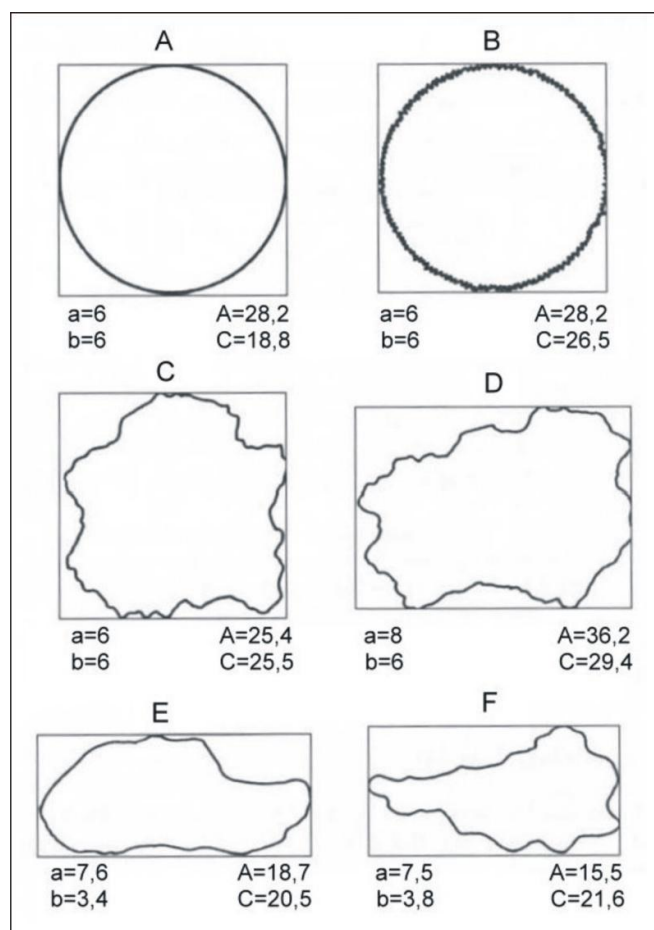
$$\text{faktor izduženja, } x = \frac{a}{b} \quad (3.1)$$

$$\text{faktor ispunjenosti prostora, } y = \frac{A}{ab} \quad (3.2)$$

$$\text{faktor površine, } z = \frac{C^2}{12,6A} \quad (3.3)$$

Tablica 3.1. Relativne dimenzije i faktori čestica različitog oblika [2]

Oblik	Relativne dimenzije				Faktori		
	a	b	A	C	x	y	z
A	6,0	6,0	28,2	18,8	1,00	0,78	1,00
B	6,0	6,0	28,2	26,5	1,00	0,78	1,79
C	6,0	6,0	25,4	25,5	1,00	0,71	2,04
D	8,0	6,0	36,2	29,4	1,34	0,76	1,89
E	7,6	3,4	18,7	20,5	2,23	0,72	1,77
F	7,5	3,8	15,5	21,6	1,97	0,54	2,20



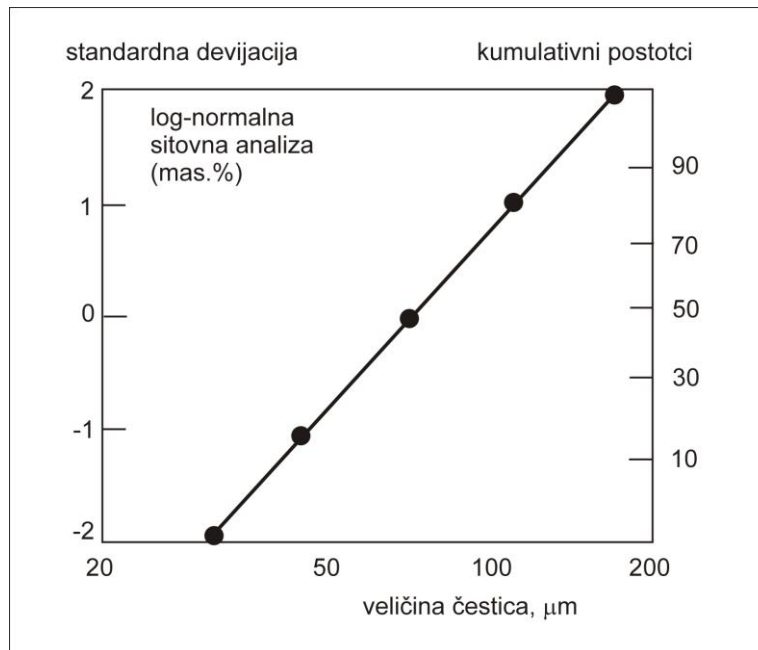
Slika 3.11. Određivanje veličine čestica različitog oblika [2]

3.2.4. Raspodjela veličine čestica

Za sfere ili kocke jednake veličine, karakteristike veličine čestice jednostavno se dobiju jednim mjerenjem. Pojedinačne čestice praktičnih prahova obično se razlikuju u obliku i dimenzijama.

Za izračunavanje statističke raspodjele veličine čestica, neophodno je karakterizirati statistički reprezentativni uzorak praha.

Raspodjela veličine čestica obično se prikazuje u log-normal skali (slika 3.12.), pri čemu se za analizu koristi neprosijani prah [2,7].



Slika 3.12. Primjer log-normal raspodjele veličine čestica [2]

Matematički se raspodjela opisuje preko modificiranog oblika Gaussove funkcije, pri čemu je vjerojatnost promatrane veličine čestica dana izrazom:

$$P_{(x)} = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x}} \right) \exp \left[-\frac{(x-U)^2}{2\sigma_x^2} \right] \quad (3.4)$$

gdje su: σ_x - standardna devijacija pri raspodjeli (na logaritamskoj skali),
 $x = \ln$ (odgovarajuće veličine),
 U - prirodni logaritam srednje veličine čestica.

Standardna devijacija dana je izrazom:

$$\sigma_x = \ln \left(\frac{D_{84}}{D_{50}} \right) = \ln \left(\frac{D_{50}}{D_{16}} \right) \quad (3.5)$$

U jednadžbi 3.5 indeksi 84, 50, 16 označavaju odgovarajuće veličine čestica pri 84, 50, 16 % na krivulji kumulativne raspodjele.

Kumulativna raspodjela veličine čestica, $F(x)$, je integral od $P(x)$ u intervalu od 0 do x i izražava se u postotcima:

$$F(x) = \int_0^x P(x) dx \quad (3.6)$$

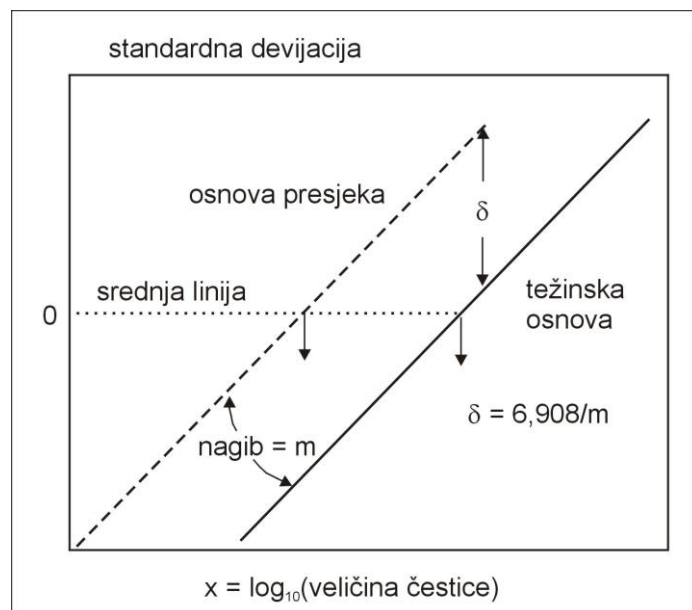
Obično se raspodjela veličine čestica izračunava preko empirijske jednadžbe:

$$S = \frac{2,56}{\log_{10} \left(\frac{D_{90}}{D_{10}} \right)} \quad (3.7)$$

gdje su: D_{90} i D_{10} veličine čestica pri 90 % i 10 % kumulativne raspodjele veličine.

Ako je veličina čestica dana u log-normal dijagramu: standardna devijacija – $\log(\text{veličina čestica})$, širina raspodjele veličine čestica predstavlja nagib krivulje (slika 3.13.). U idealnim uvjetima ona ne bi trebala biti manja od 2 ili veća od 7, što ukazuje na vrlo široku ($S = 2$ ili $D_{90} = 19D_{10}$) ili vrlo usku raspodjelu ($S = 7$ ili $D_{90} = 2,3D_{10}$).

Korištenje log-normal skale pri analizi raspodjele veličine čestica vrlo je prikladno kod usporedbe rezultati koji su dobiveni različitim tehnikama mjerenja veličine čestica. Na primjer, podaci dobiveni pri prosijavanju izraženi su po masenoj osnovi, dok su podaci mikroskopske analize dani po pojedinačnim presjecima. Upotrebom log-normal raspodjele, jednostavno se može izvršiti transformacija rezultata jedne tehnike u drugu (slika 3.13.).



Slika 3.13. Korištenje log-normal raspodjele veličine čestica za transformaciju masene osnove u osnovu presjeka [2]

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

- mikroskopska analiza,
- analiza pomoću sita (sitovna analiza),
- sedimentacijska analiza,
- kvalitativna rentgenska analiza praha,
- električna provodljivost fluida,
- raspršenje svjetlosti itd.[2]

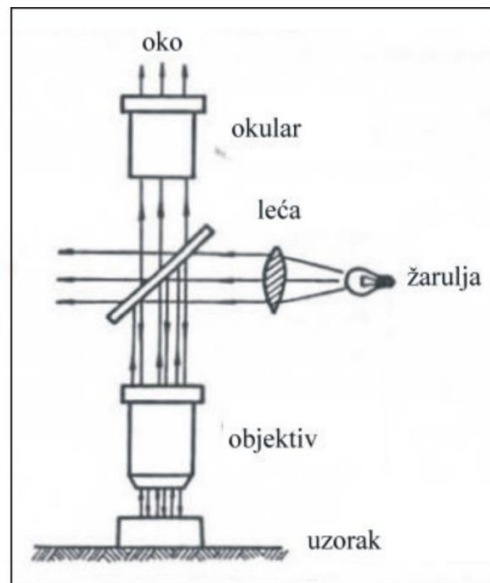
3.2.4.1. Mikroskopska analiza

Mikroskopija je jedna od brojačkih metoda u kojoj se svaka individualna čestica promatra i mjeri. Pored veličine čestice, mikroskopija pruža i druge informacije poput oblika čestice i stanja aglomeracije. Nedostatak mikroskopije je reprezentativnost uzorka, obzirom da se mikroskopska mjerenja provode na vrlo malim količinama uzorka, te uzorkovanje može dovesti do aglomeracije [7].

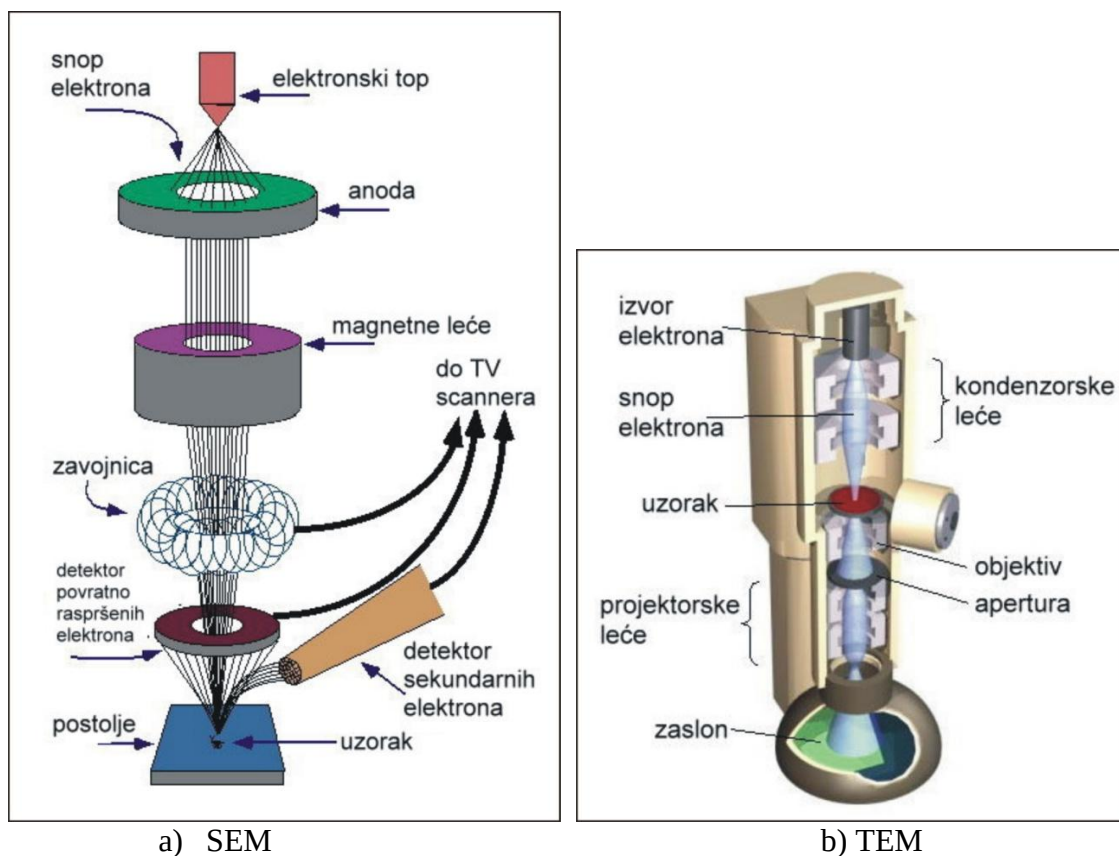
Osnovna karakteristika ove tehnike je brzo određivanje veličine čestica. Općenito, za mikroskopsku analizu karakteristika čestica koriste se:

- svjetlosni mikroskop (SM, slika 3.14.),
- skenirajući elektronski mikroskop (SEM, slika 3.15.a) i

- transmisijski elektronski mikroskop (TEM, slika 3.15b.).



Slika 3.14. Shema rada svjetlosnog mikroskopa [2]



Slika 3.15. Shema rada a) skenirajućeg (SEM) i b) transmisijskog (TEM) elektronskog mikroskopa [36,37]

Izbor instrumenta ovisi o veličini čestica, ali ipak je SEM najefikasniji iz nekoliko razloga:

- zbog veličine polja koje se može obuhvatiti za analizu,

- zbog kombinacije 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 ovog instrumenta može se odrediti promjer, dužina, visina ili površina čestica, a često i njihova raspodjela. Svjetlosnim mikroskopom može odrediti veličina čestica do 0,8 μm .

Analiza slike najčešća je metoda elektronske mikroskopije kojom se donose zaključci o obliku i razdiobi veličine čestica. Analiza slike distribucije veličine čestica praha vrlo je precizna kvantitativna metoda, dok je karakterizacija oblika po prirodi kvalitativna metoda. Temelji se 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 μm do 1 mm. Čestice manje od 0,1 μm obično imaju premalen kontrast s površinom na kojoj se nalaze pa je za analizu takvih čestica preporučena uporaba FESEM ili TEM.

Dakle, elektronskom mikroskopijom mogu se mjeriti čestice veličine na nanometarskoj skali. TEM s energijom do 200 keV i promjerom snopa elektrona od nekoliko μm može se primijeniti na prahove veličine u rasponu od 0,001 – 5 μm .

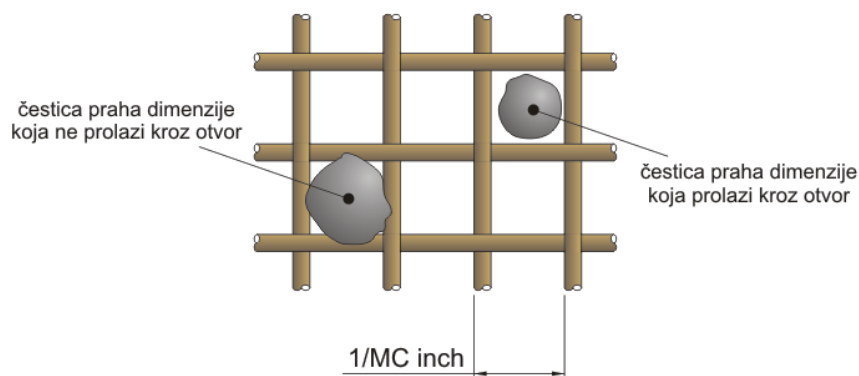
Nedostatak svih mikroskopskih metoda je zahtjevna priprema uzorka. Da bi bila izmjerena, svaka čestica mora biti izolirana od susjednih čestica. Stoga mnoge preparacijske tehnike koriste suspenzije s niskim koncentracijama čestica. Postoje mnoge metode za učvršćivanje čestica. Uzorci za TEM i SEM obično se prevlače tankim filmom ugljika ili metala (Au, Cu) [2,7,35].

3.2.4.2. Analiza pomoću sita

Prilikom karakterizacije čestica praha iste šarže, dobivenih istim postupkom, vrlo je česta pojava - raznolikost dimenzija. Stoga je osim analize oblika nužno odrediti i raspodjelu veličine čestica kako bi karakterizacija bila potpuna. Cijeli je niz tehnika određivanja veličine čestica, no tehnološki najprihvatljivija i najčešća metoda jest sijanje (*engl. sieving*).

Sijanje je, odnosno sitovna analiza, dakle, jedna od najjednostavnijih i najviše korištenih metoda za analizu veličine čestice. Njome se mogu odrediti veličine u rasponu od 20 μm – 125 mm upotrebom standardnih žičanih sita [7,35].

Pri određivanju dimenzija i razdiobe čestica prah se prosijava kroz seriju sita različitih dimenzijama kvadratnih otvora (slika 3.16.). „Broj mesh-a“, *MC* (*en. mesh count – broj otvora*) opisuje broj otvora sita po inchu (1 inch = 25,4 mm). Prema tome, sa *MC* = 100 označava sito koje ima 100 otvora po inchu, odnosno $100 \times 100 = 10\,000$ otvora po kvadratnom inchu. U SI jedinicama je to 4 otvora/mm, odnosno 16 otvora/mm². Što je veći *MC* to su sitniji otvori sita i kroz njih će propadati sitnije čestice [15,38].



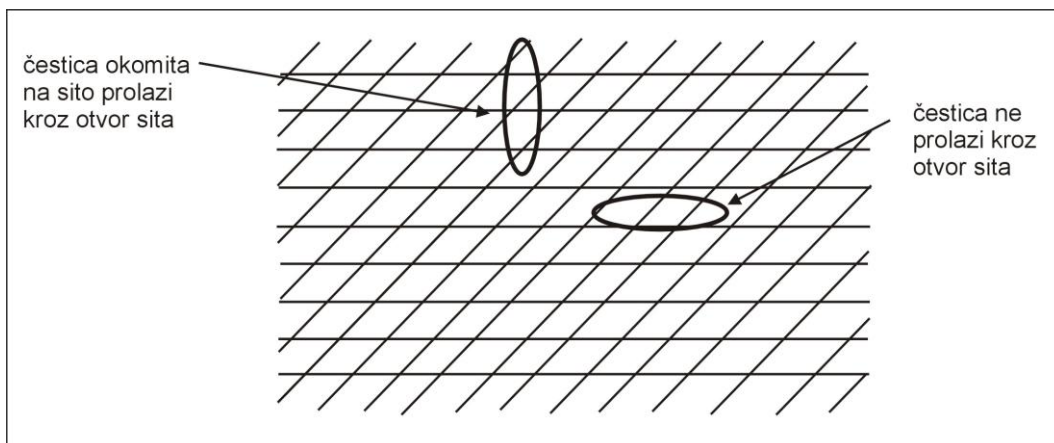
Slika 3.16. Čestice praha i sito za sortiranje [15]

Osnovna karakteristika svakog sita koje se koristi pri ovoj analizi je veličina otvora na situ, koja se izražava u mikronima (μm), odnosno milimetrima (mm). Međutim, često se pri određivanju veličine čestica vrijednosti daju u jedinicama „mesh“. Mesh predstavlja vrijednost kvadratne rešetke od žice, a veličina mesha je određena brojem žica po jedinici dužine. S druge strane, veličina otvora sita varira obrnuto proporcionalno broju mesha, odnosno velika apsolutna vrijednost nekog broja u mesh-ima podrazumijeva malu veličinu otvora na situ i obrnuto. Na primjer, ako je veličina mesha 600, otvor sita je $20\ \mu\text{m}$, za 400 mesha je otvor $38\ \mu\text{m}$, za 200 mesha otvor na situ iznosi $75\ \mu\text{m}$, za 100 mesha veličina otvora je $150\ \mu\text{m}$ itd. Tehnika prosijavanja se obično koristi kada su čestice veće od $38\ \mu\text{m}$.

Od svih metoda, prosijavanje je metoda koja tehnološki najviše zadovoljava. Referentna točka je $75\ \mu\text{m}$ što odgovara žičanom situ s promjerom otvora od 200 mesha. Zbog raširene upotrebe ove metode, napravljena je podjela, pa se razlikuju čestice veće od $44\ \mu\text{m}$ i fini prah s česticama manjim od $44\ \mu\text{m}$.

Sita su napravljena od pletene žice ili bušenih ploča. Suho prosijavanje se primjenjuje za relativno krupne, nekohezivne prahove, dok se fini i kohezivni prahovi moraju analizirati mokrim prosijavanjem. Prosijavanje može biti ručno ili automatsko.

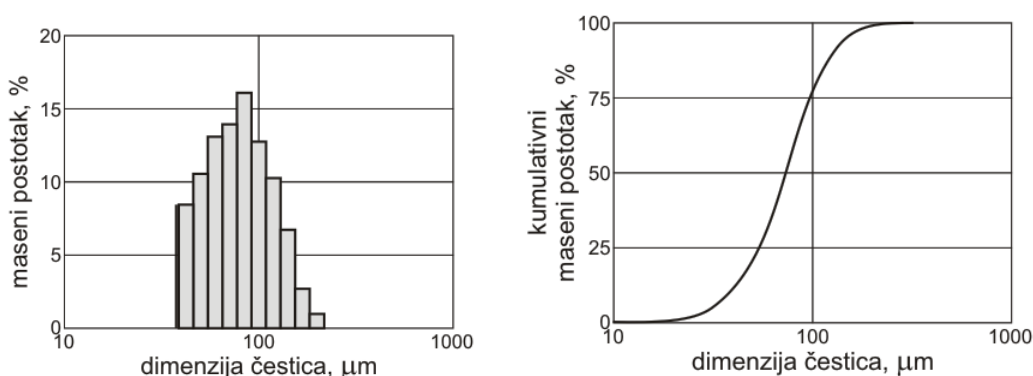
Kod automatskog, proces prosijavanja započinje slaganjem sita po redoslijedu smanjenja veličine mesha, odnosno sito s najmanjim otvorima se stavlja na dno. Prah se sipa u početno sito i počinje proces miješanja čestica odnosno vibriranje poredanih sita oko 15 min. Nakon toga mjeri se količina prosijanog praha iz svakog sita. Iako se sitovna analiza koristi najčešće kao tehnika za određivanje veličine čestica ipak se pojavljuju određeni problemi. Najveći problem predstavlja blokiranje otvora na situ od strane čestica, naročito kada su ti otvori mali. Također, do blokiranja otvora na situ može doći i uslijed različitih orijentacija čestica u trenutku prosijavanja. Naime, može se dogoditi da od dvije čestice istih dimenzija i oblika, ona s pogodnom orijentacijom prođe kroz odgovarajući otvor sita, a druga ne (slika 3.17.) [2,7,14].



Slika 3.17. Utjecaj orijentacije čestica na proces prosijavanja [2]

Zbog toga se pri analizi veličine čestica često dobiva iskrivljena slika u korist krupnijih čestica. Problem je još izraženiji kada se koristi veća količina praha po jedinici površine sita i kada je povećan sadržaj sitnijih čestica. Da bi se izbjegla greška pri sitovnoj analizi, potrebno je koristiti standardnu metodologiju prosijavanja. Naime, prekratko vrijeme prosijavanja ne dopušta sitnim česticama da prijeđu odgovarajući put kroz naslagana sita [2,7].

Prahovi koji se proizvode imaju čestice dimenzija $10^{-6} \div 0,1$ mm. Primjer rezultata analize dimenzija čestica jednog praha prikazan je na slici 3.18. [30].

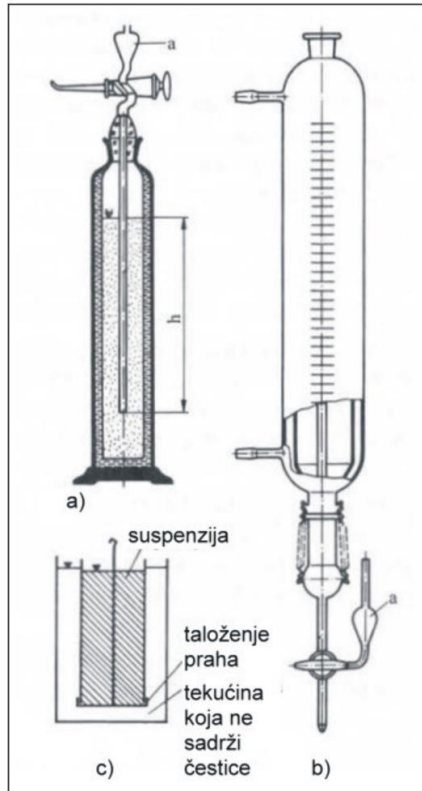


Slika 3.18. Dimenzije čestica praha [38]

3.2.4.3. Sedimentacijska analiza

Ovisno o gustoći i obliku čestica, sedimentacijska tehnika se obično primjenjuje za određivanje veličine čestica koje su u intervalu od 0,02 do 100 μm. Čestice slobodno padaju kroz fluid, dok ne dostignu krajnju brzinu koja ovisi o njihovoj veličini i viskozitetu fluida. Za analizu krupnijih čestica potrebne su više vrijednosti viskoziteta fluida.

Pri sedimentaciji se koristi predviđena visina taloga, a kao fluid se obično uzima voda. Za analizu vrlo sitnih čestica koristi se zrak. Pri proračunu raspodjele veličine čestica mjeri se količina taloga koja je pala na dno cijevi u ovisnosti o vremenu taloženja, pri čemu se najbrže talože najkrupnije čestice (slika 3.19.).



Slika 3.19. Shematski prikaz dijelova uređaja za sedimentaciju: a) pipeta za sedimentaciju, b) posuda za sedimentaciju, c) princip sedimentacijske vage [2]

Kod eksperimentalnog određivanja veličine čestica procesom sedimentacije, brzina taloženja se proračunava iz visine taloga i vremena taloženja:

$$v = g \cdot D^2 \cdot \frac{\rho_c - \rho_f}{18\eta} \quad [\text{m/s}] \quad (3.8)$$

gdje je: g - gravitacijska konstanta ($9,8 \text{ m/s}^2$),

D - promjer čestice [m],

ρ_c - gustoća čestice [kg/m^3],

ρ_f - gustoća fluida [kg/m^3],

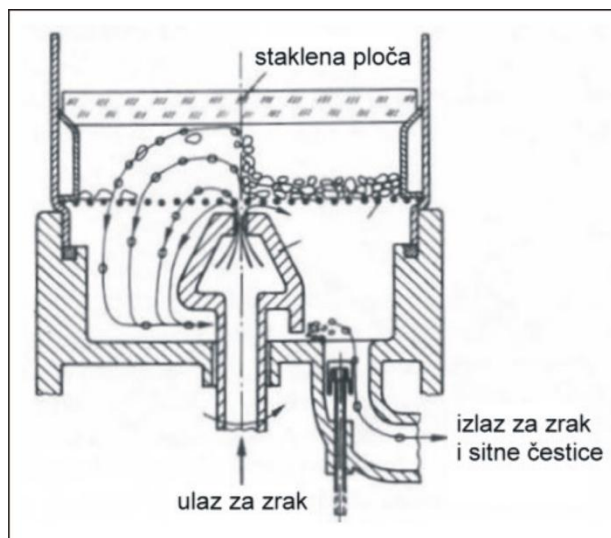
η - viskozitet fluida [$\text{N/m}^2\text{s}$].

Iako se iz ove relacije, preko brzine taloženja čestica, može izračunati promjer čestica, za proračun je lakše koristiti parametre taloženja: visinu taloga, H [m], i vrijeme taloženja, t [s]:

$$D = \sqrt{\frac{18H\eta}{gt(\rho_c - \rho_f)}} \quad [\text{m}] \quad (3.9)$$

Kao i kod ostalih tehnika određivanja veličine čestica, i sedimentacija je tehnika kod koje dolazi do pogrešaka. Osnovno ograničenje ove tehnike je uski interval veličine čestica koji se može odrediti. Za čestice ispod $1 \mu\text{m}$, mala količina čestica se istaloži, a i određena turbulencija i aglomeracija koje se u ovom slučaju javljaju, čine ovu metodu nepouzdanom. Zatim, veličine čestica od $0,01 \mu\text{m}$ mogu se odrediti samo u laboratorijskim uvjetima. Unutrašnja poroznost, prisutna u česticama praha, smanjuje masu i stoga utječe na sporije taloženje čestica. Osim toga, postoji i matematičko ograničenje za krajnju brzinu taloženja.

Druga varijanta tehnike sedimentacije je klasifikacija čestica po veličini pomoću zraka. Pri odvajanju prahova po frakcijama koristi se mlaznica ili rotirajući disk i unakrsno strujanje zraka (Slika 3.20.) koje doprinosi odvajanju čestica prema njihovoj veličini.



Slika 3.20. Odvajanje čestica prema veličini pomoću zraka [2]

Općenito, ova se metoda koristi za određivanje veličine čestica u intervalu od 1 do 150 μm [2].

3.2.4.4. Ostale tehnike za određivanje veličine zrna i raspodjele veličine čestica

Kvalitativnom rentgenskom strukturnom analizom može se izravno odrediti veličina submikronskih čestica (od 0,01 do 0,2 μm) nekog praha. Koristi se metoda za određivanje veličine kristalita, pri čemu se promjer čestice može izračunati iz odnosa odgovarajućih kristalografskih veličina prema Scherrerovoj formuli:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ [m]} \quad (3.10)$$

gdje je: D_{hkl} - prosječna veličina kristalita u pravcu okomitom na niz ravnina s kojih se difraktiraju rentgenske zrake,

K - faktor oblika,

λ - valna duljina upotrebljenog rentgenskog zračenja [m],

β - širina difrakcijskog maksimuma izmjerena na poluvisini maksimuma [$^\circ$],

θ - Braggov kut [$^\circ$].

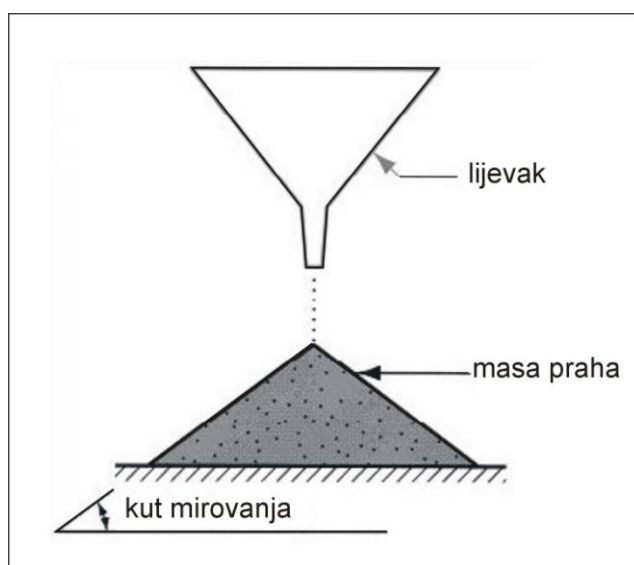
Faze niskog stupnja središtenosti se na difraktogramu praha uočavaju po karakterističnim širokim difrakcijskim maksimumima pri malim kutevima 2θ , a dobro iskristalizirane faze kao oštri difrakcijski maksimumi. Do širenja difrakcijskih maksimuma dolazi uslijed smanjenja dimenzija kristalita koji čine kristalno zrno kao i prisustvo mikronaprezanja u kristalnoj rešetci. U slučaju vrlo malih kristalita i izrazitih naprezanja difrakcijski maksimumi postaju toliko široki da se na difraktogramu niti ne uočavaju.

Određivanje veličine čestica dispergiranih u elektrolitu je tehnika koja se inače koristi u medicini za mjerenje čelija krvi. Smanjenja provodljivosti elektrolita, koja se detektiraju u procesu, proporcionalna su odgovarajućim veličinama čestica.

U posljednje vrijeme, za određivanje veličine čestica koristi se jedna visokoautomatizirana, ali i skupa tehnika, bazirana na rasipanju svjetlosti, koja potječe iz laserskog snopa usmjerenog na odgovarajuće polje čestica. Veličina čestica se određuje preko intenziteta rasipanja svjetlosti, koji se mijenja s kvadratom promjera čestica [2,4].

3.2.5. Međučestično trenje

Trenje između čestica utječe na sposobnost praha da lako teče i dobro popunjava kalup. Međučestično trenje se najčešće određuje pomoću kuta mirovanja (slika 3.21). Kut mirovanja je kut koji masa praha formira slobodnim padom iz lijevka pri popunjavanju kalupa. Što je taj kut veći, veće je međučestično trenje. Dobra tečljivost čestica praha je u korelaciji s nižim međučestičnim trenjem. Kako bi se smanjilo međučestično trenje i olakšala tečljivost tijekom prešanja, prahu se često dodaju lubrikanti.



Slika 3.21. Međučestično trenje prikazano pomoću kuta mirovanja mase praha [15]

Općenito vrijedi da što su čestice manje, trenje i kutevi su veći. Što se oblik čestica više udaljava od sferičnog, trenje među česticama se povećava. Naime, sferični oblici imaju najmanje međučestično trenje [15].

3.2.6. Viskoznost i gustoća prahova

Povećanjem veličine površine prahova povećava se intenzitet trenja između čestica, pri čemu se smanjuje njihovo pakiranje i viskoznost. To je vrlo važno kod automatskog punjenja kalupa pri homogenizaciji i kompaktiranju prahova na sobnoj temperaturi. Viskoznost prahova mjeri se brzinom istjecanja praha pod utjecajem gravitacijske sile kroz otvor određenih (malih) dimenzija. U slučaju krupnijih čestica koristi se Hall-ov uređaj (slika 3.22.), dok se Scott-ov uređaj (slične konstrukcije) upotrebljava kod sitnijih čestica. U oba slučaja cilindrična posuda (kontejner) konstantnog volumena (25 cm^3) u potpunosti se ispuni prahom. Zatim se izmjerena masa praha podijeli s volumenom posude dajući nasipnu gustoću [2,7,14].



Slika 3.22. Hall-ov i Scott-ov uređaj za mjerenje viskoznosti i nasipne gustoće [39,40]

Nasipna gustoća praha se definira omjerom mase i volumena praha, a obično se izražava u g/cm^3 . Volumen praha je povezan sa pakiranjem čestica na koje utječe način punjenja, veličina kontejnera, vibracije tijekom pakiranja itd. Ovi se faktori moraju održavati konstantnima.

Nasipna gustoća je jedna od najkritičnijih karakteristika praha iz slijedećih razloga:

- određuje veličinu alata za kompaktiranje i magnitudu tlačenja potrebnog za kompaktiranje i zgušnjavanje (denzifikaciju) praha,
- određuje izbor opreme za transport i obradu početnog praha,
- utječe na ponašanje praha tijekom sinteriranja.

Druge karakteristike koje izravno utječu na nasipnu gustoću su:

- gustoća čvrstog materijala,
- veličina i oblik čestica,
- površina čestica,
- topografija [2,7].

Ako se prah sastoji od sitnijih čestica, viskoznost je slabija, jer je u ovom slučaju trenje između čestica veće. Pomoću ovih uređaja mjeri se brzina tečenja prahova, odnosno vrijeme za koje 50 g praha isteče iz gornje posude. Kraće vrijeme istjecanja pokazuje da se radi o viskoznom prahu, a duže vrijeme o manje viskoznom prahu, odnosno puno većem trenju između čestica.

Jedna od najvažnijih karakteristika prahova je njihova gustoća. To je složena veličina i za detaljnu karakterizaciju prahova potrebno je poznavati vrijednosti nasipne gustoće, vibrirane gustoće, piknometarske gustoće i teorijske gustoće.

Nasipna gustoća je gustoća praha kada je on rasipan, tj. u odvojenom stanju (slobodno nasutom) i predstavlja masu praha podijeljenu s volumenom posude uređaja kojim se određuje. Vrijednosti nasipne gustoće kreću se u intervalu od 30 do 60 % od teorijske gustoće, ovisno o vrsti praha.

Vibrirana gustoća, tj. gustoća dobivena vibriranjem je gustoća praha pakiranog (punjenog) vertikalno vibracijom. Prach se ručno ili automatski sipa u kalibrirani stakleni mjerni cilindar frekvencijom 1,7 do 5 Hz i amplitudom 3 mm sve dok zgušnjavanje više nije vidljivo. Vibrirana gustoća (slika 3.23.) je maksimalna gustoća koja se postiže vibriranjem praha u nekom cilindru bez primjene vanjske sile. Početni volumen praha u cilindru se brzo smanjuje kada počnu vibracije, rezultirajući vibriranom gustoćom, koja se također predstavlja

omjerom mase praha i volumena posude. Međutim, u odnosu na nasipnu gustoću, pokazuje veće vrijednosti [7].

Teorijska gustoća nekog praha može se pronaći u odgovarajućim tablicama, a predstavlja gustoću materijala iz kojeg je prah proizveden.

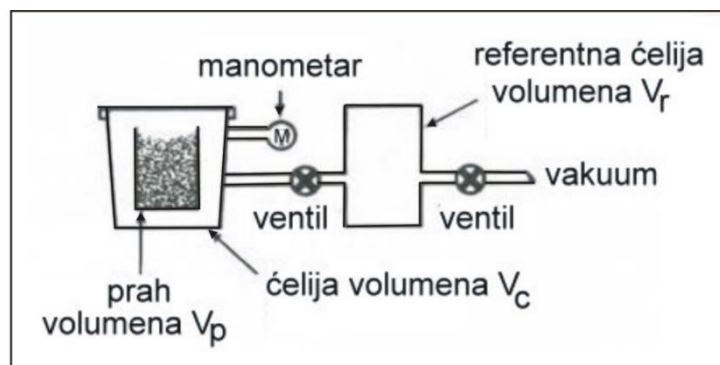


Slika 3.23. Uređaj za ispitivanje vibrirane gustoće [41]

Međutim, vrijednosti teorijske gustoće nekog materijala ne mogu se sa sigurnošću uzeti kao vrijednosti koje odgovaraju i česticama tog materijala. Naime, prahovi često u porama sadrže relativno visoki postotak plinova kao što su: kisik, vodik, dušik, koji smanjuju vrijednost teorijske gustoće. To se posebno odnosi na prahove dobivene atomizacijom pomoću plina ili vode, budući da iz brzoočvrnutih čestica nije jednostavno izdvojiti plinove iz mikrošupljina. Zbog toga se često određuje gustoća prahova pomoću piknometra (slika 3.24. i slika 3.25.), kao procjena teorijske gustoće tog praha.



Slika 3.24. Plinski piknometar [11]



Slika 3.25. Shematski prikaz određivanja piknometarske gustoće [2]

Osim toga, vrijednosti piknometarske gustoće se koriste i za određivanje unutrašnje poroznosti kod prahova.

Za određivanje piknometarske gustoće uzorak praha mase m_p i volumena V_p smješta se u zatvorenu ćeliju volumena V_c (slika 3.24). Referentni tlak p_r u sustavu određuje se pomoću manometra dok je ventil koji povezuje referentni volumen s ispitnom ćelijom otvoren. Ventil se zatim zatvara da se odvoji referentni volumen V_r od ispitne ćelije, koja se tlači plinom do početne vrijednosti tlaka p_p . Zatim se ventil otvori da poveže referentni volumen s ispitnom ćelijom i tlak pada na konačnu vrijednost p_k . Ako se plin ponaša idealno u uvjetima mjerenja, primjenom zakona idealnog plina dobiva se relacija [2,42]:

$$(p_p - p_r)(V_c - V_p) = (p_k - p_r)(V_c - V_p + V_r) \quad (3.10)$$

iz koje se može izračunati volumen praha V_p :

$$V_p = V_c + \frac{V_r}{1 - \frac{p_p - p_r}{p_k - p_r}} \quad [\text{m}^3] \quad (3.11)$$

odnosno piknometarska gustoća, ρ_p :

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (3.12)$$

3.2.7. Analiza specifične površine prahova

Podaci koji se dobivaju analizom specifične površine prahova neophodni su za određivanje važnih svojstava prahova, kao što su: kemijska aktivnost, međučestično trenje, adsorpcija, katalitička svojstva i kontaminacija. Poznavanjem ovih svojstava bolje se mogu razumijeti procesi njihove konsolidacije.

Stvarni iznos specifične površine po jedinici mase praha od velikog je značenja, jer bilo koja reakcija između čestica praha i okoline počinje upravo na površini. To utječe na sinterabilnost. Za vrlo nepravilne oblike čestica s vrlo grubom površinom, specifična površina može biti vrlo velika.

Najčešća metoda mjerenja specifične površine praha naziva se BET metoda (Brunauer, Emmet and Teller), a zasniva se na fenomenu fizikalne adsorpcije plinova na vanjskoj i unutrašnjoj površini materijala [2,14,35].

Osnova ove metode je izračunavanje veličine koja pokazuje koliki udio plina se adsorbirao na površini ispitivanog materijala pri niskim temperaturama. Određivanjem količine adsorbiranog plina može se pomoću Avogadrovog zakona izračunati koliko je to molekula, a znajući veličinu poprečnog presjeka jedne molekule, dobiti vrijednost veličine površine praha, odnosno specifičnu površinu danog materijala.

Plinovi koji se koriste za analizu su: dušik, kripton, ugljični monoksid, ugljični dioksid, argon, helij, a odgovarajuće temperature potrebne za adsorpciju su temperature kondenzacije ovih plinova. Prije mjerenja veličine površine praha potrebno je izvršiti nekoliko pripremnih radnji. To su:

- sušenje prahova,
- odmjeravanje količine praha koji se analizira,
- vakuumiranje praha,
- ispiranje praha dušikom u termostatu na temperaturi od 200 °C.

Međutim, BET metoda ima određene nedostatke. U prvom redu je to visoki vakuum koji je potreban, zatim složenost uređaja i dužina vremena mjerenja (8 sati). Ovi se nedostaci, u određenoj mjeri, mogu ukloniti primjenom modificiranih uređaja koji su se u uvjetima tehnoloških istraživanja, obzirom na znatno kraće vrijeme mjerenja, pokazali vrlo efikasnim. Pored toga, rezultati dobiveni ovim modificiranim metodama u pogledu reproduktivnosti ne zaostaju za onima dobivenim klasičnim BET uređajem.

Princip mjerenja temelji se na upotrebi dvije staklene posude istog volumena; jedna je napunjena uzorkom (mjerna posuda), dok je druga prazna (referentna posuda). Obje posude su punjene na sobnoj temperaturi dušikom pri atmosferskom tlaku, a zatim hladene u hladnoj kupelji do temperature tekućeg dušika. Adsorpcija dušika na uzorku uzrokuje razliku tlakova između mjerne i referentne posude koja se mjeri pomoću diferencijalnog manometra.

Specifična površina može se jednostavno izračunati pomoću nomograma (tablice u kojoj se nalaze odgovarajuće konstante) zaobilazeći na taj način složene proračune. Izračunavanje se provodi prema jednadžbi:

$$S_p = \frac{A \cdot \Delta p}{G} - \frac{B}{\rho} \quad (3.13)$$

gdje su: S_p – specifična površina [m^{-1}]

Δp – razlika tlakova između referentne i mjerne posude [N/m^2]

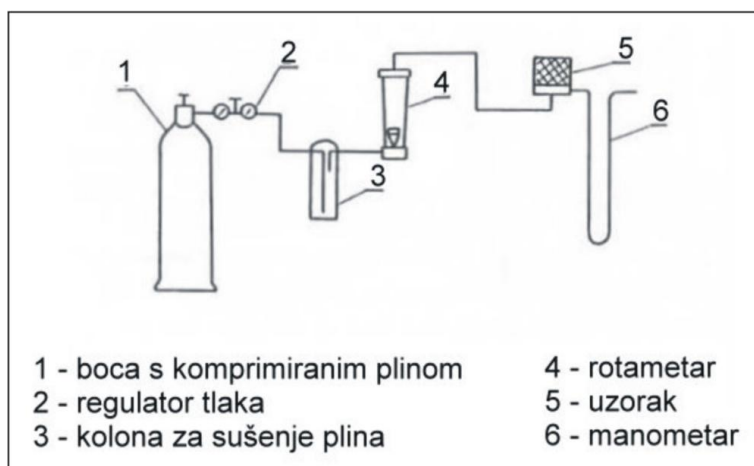
G – težina uzorka [N]

ρ – teorijska gutoća materijala koji se analizira [kg/m^3]

A i B – konstante iz nomograma.

BET metoda se koristi za određivanje specifične površine vrlo finih prahova, posebice prahova metala s visokim talištem i za karakterizaciju ukupne površine poroznih prahova [2,14].

Specifična površina može se odrediti i pomoću permeabilnosti. Naime, propustljivost za plin koji prolazi kroz poroznu strukturu nekog materijala ovisi, prije svega, o veličini površine praha. Metoda određivanja ove karakteristike prahova temelji se na mjerenju pada tlaka na uzorku pri određenom postotku mjernog plina (slika 3.26).



Slika 3.26. Shema aparature za određivanje propustljivosti plinova [2]

Proračun propustljivosti plinova (PP) izvodi se pomoću sljedeće ovisnosti:

$$PP = \frac{Q \cdot H}{S \cdot \Delta p} \quad [\text{m}^3\text{s/kg}] \quad (3.14)$$

gdje je: Q – protok plina [m^3/s]

H – visina uzorka [m]

S – radna površina uzorka [m^2]

Δp – pad tlaka na uzorku [N/m^2].

Stlačivost ili kompresibilnost karakterizira sposobnost zgušnjavanja prahova u smislu gustoće i tlaka kompaktiranja. Ravnotežna gustoća kompakta određenog volumena ovisi o tlaku koji djeluje na taj volumen u bilo kojem trenutku kompaktiranja. Ravnotežna gustoća cijelog kompakta kod određenog tlaka kompaktiranja ovisi o raspodjeli naprežanja unutar kompakta, ali i o prethodnim deformacijama u bilo kojem dijelu volumena kompakta. Stoga, srednja gustoća makroskopskog kompakta nije u potpunosti određena primijenjenim kompaktiranjem, već ovisi i o punjenju, dimenzijama kompakta i njegovoj interakciji sa stijenkama kalupa [7].

Stlačivost je mjera u kojoj će se prah stlačiti ili zgusnuti pod djelovanjem vanjskog tlaka. Na stlačivost praha utječu mnogi čimbenici kao što su: oblik čestica, tvrdoća metala i legure, unutrašnja poroznost, raspodjela veličine čestica, prisutnost nemetala, dodatak legiranih elemenata.

Stlačivost se općenito povećava s povećanjem nasipne gustoće. Do zgušnjavanja u većoj mjeri dolazi pri relativno niskom tlaku kompaktiranja. Drugi pojam, koji je vrlo važan za dizajniranje alata je kompresijski omjer. On predstavlja omjer volumena praha i volumena kompakta nastalog iz njega. Poželjno je da je taj omjer nizak iz sljedećih razloga:

- volumen kalupa i alat mogu se smanjiti,
- smanjuje se lom i trošenje alata,
- brže je punjenje kalupa i na taj način se može postići veća produktivnost [14].

3.3. Kemijska karakterizacija

3.3.1. Kemijska svojstva praha

Mikrostruktura odnosno kemijski sastav praha znatno utječe na ponašanje praha tijekom kompaktiranja i sinteriranja, ali i na svojstva konačnog proizvoda. Poznato je da su tijekom procesa sinteriranja moguće razne kemijske reakcije između kompaktiranog komada i atmosfere. Produkti i vrsta kemijske reakcije ovisit će o kemijskom sastavu praha, koji utječe na temperaturu sinteriranja, izbor vrste atmosfere, kao i na svojstva gotovoga sinteriranog materijala. Kemijskom analizom određuje se udio nečistoća, metalnih i nemetalnih, koje mogu biti prisutne u elementarnom stanju ili kao spojevi. Čistoća praha ovisi o postupku dobivanja praha. Kemijski sastav prahova može se analizirati raznim kemijskim metodama. Analiza kemijskog sastava uključuje procjenu, tj. određivanje nečistoća plinova, kao što su kisik, vodik, sumpor, zatim dušik, ali i ostalih netopljivih elementa npr. Si [14,35].

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

1. elementarni,
2. miješani i
3. predlegirani prahovi.

Budući elementarni prahovi spadaju u relativno čiste materijale, kod njih je kemijska analiza usmjerena na koncentraciju nečistoća.

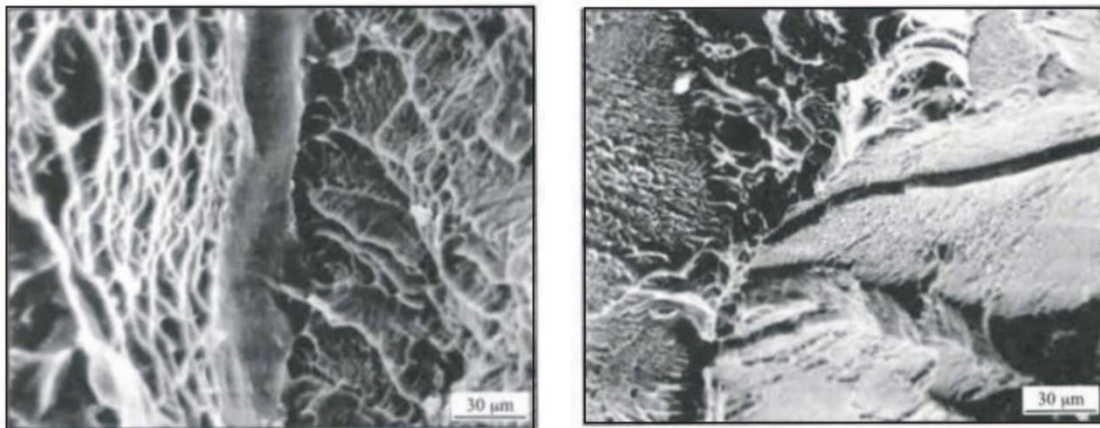
Miješani prahovi su kombinacija elementarnih prahova i kod njih se analizira razina čistoće i najpodesniji sastav mješavine.

Predlegirani prahovi se sastoje iz mikro-ingota s više legiranih elemenata koji se nalaze u određenom odnosu. Pri njihovoj karakterizaciji pozornost je usmjerena na analizu sadržaja legiranih elemenata, kao i na koncentraciju nečistoća.

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

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

Čistoća prahova je vrlo važna karakteristika, jer izravno utječe na svojstva finalnog proizvoda, kao što su: čvrstoća, duktilnost, žilavost i otpornost na lom. Ovisno o načinu na koji su prahovi dobiveni, razlikuje se i porijeklo nečistoća. One potječu uglavnom od materijala uređaja koji se upotrebljava za dobivanje prahova. Na primjer, pri dobivanju prahova mljevenjem kao nečistoće mogu biti prisutne čestice čelika ili keramike, budući su to materijali od kojih su najčešće izrađene posude, odnosno kuglice za mljevenje. Kod REP-procesa prisutne su čestice volframa koji se koristi kao elektroda kojom se tali odgovarajući materijal. Ove čestice mogu direktno utjecati na izazivanje prijeloma pri ispitivanju vlačnih karakteristika nekog materijala (slika 3.27a). Kod atomiziranih čestica pomoću plina, najčešće su kao nečistoće prisutne čestice koje potječu od materijala posuda za taljenje ili od materijala od kojeg je izrađena mlaznica.



a)

b)

Slika 3.27. Mikrostruktura prijeloma legure Ti6Al4V (SEM) [2]

Jedan od najvećih problema koji se javlja pri dobivanju prahova, a odnosi se gotovo na sve čestice, je prisustvo oksida. Određeni postotak kisika u česticama ne može se izbjeći niti kod elementarnih, niti kod predlegiranih prahova. U ovom drugom slučaju, naročito ako se predlegura iz koje se dobiva prah raspršivanjem, sastoji iz reaktivnih elemenata poput Ti, Zr, Cr, postoji mogućnost površinske oksidacije čestice tijekom procesa. Posljedica prisustva oksida na površini čestica je pojava prijeloma pri ispitivanju vlačnih svojstava materijala kada je prah bio prethodno oksidiran (slika 3.27b) [2].

4. PRIPREMA PRAHOVA I KOMPAKTIRANJE

4.1. Fenomenologija i teorijske osnove kompaktiranja

Pri izradi sinteriranih proizvoda, kompaktiranje je jedan od najvažnijih procesa. Kompresibilnost prahova je zapravo mjera zgušnjavanja prahova, a ispitivanje ovog svojstva je relativno jednostavno. Sastoji se od određivanja gustoće kompakta isprešanog pod određenim tlakom. Ova gustoća kompakta se naziva „zelena gustoća“ i predstavlja osnovu za izražavanje kompresibilnosti nekog praha.

Odnos sabijanja čestica C , koji predstavlja parametar kompresibilnosti, prikazuje se sljedećim izrazom:

$$C = \frac{V_p}{V_k} = \frac{\rho_g}{\rho_n} \quad (3.15)$$

gdje su: V_p – volumen nasutog praha [m^3]

V_k – volumen kompakta [m^3]

ρ_g – „zelena gustoća“ [kg/m^3]

ρ_n – nasipna gustoća [kg/m^3].

U procesu kompaktiranja, ako su vrijednosti trenja između čestica prahova visoke, početna gustoća je mala. S druge strane, čimbenici poput veličine zrna, podmazivanja, kemijskih i metalurških svojstava materijala, imaju utjecaj na konačnu gustoću kompakta.

Zgušnjavanje odnosno denzifikacija prahova postiže se na nekoliko načina:

- a) prešanjem prahova na sobnoj temperaturi i naknadnim sinteriranjem na povišenim temperaturama,
- b) prešanjem prahova uz primjenu visokih tlakova na srednjim temperaturama,
- c) kompaktiranjem prahova uz primjenu visokih tlakova na sobnoj temperaturi pri čemu se dobivaju proizvodi nižih gustoća,
- d) istovremenim procesima prešanja i sinteriranja, upotrebom tehnika kojima se dobivaju proizvodi teorijske gustoće.

Osnovna zadaća postupka kompaktiranja praha jest povezivanje čestica praha u željenu formu. Pri kompaktiranju, smjesa prahova se tlači u oblik kalupa pod tlakom od 150 – 900 MPa. U toj fazi, kompakt zadržava svoj oblik zahvaljujući hladnom zavarivanju zrna praha u samoj masi. Da bi izdržao izbacivanje iz kalupa i naknadnu manipulaciju prije sinteriranja, kompakt mora biti dovoljno čvrst. Obzirom da su konačni oblik i mehanička svojstva u osnovi određena razinom i jednolikošću gustoće, ovo je kritična operacija u procesu. Prahovi se pod tlakom ne ponašaju kao tekućine, te se tlak ne prenosi jednoliko i stoga je tok u kalupu vrlo mali. Iz tog razloga, postizanje zadovoljavajuće gustoće u velikoj mjeri ovisi o dizajnu alata za tlačenje. Dakle, postupak kompaktiranja praha ostvaruje se primjenom visokog tlaka, što rezultira deformacijom čestica praha i uklanjanjem poroziteta. Pri ovom postupku vrlo je bitna konstrukcija kalupa, koja će rezultirati željenom čvrstoćom sirovca (otpreska), kao i točnošću dimenzija. Glavni je problem postupaka kompaktiranja nehomogena gustoća materijala, što u konačnici dovodi do razlika u dimenzijama gotovoga sinteriranog dijela. Navedeno je posljedica nejednolikog prijenosa naprezanja kroz masu čestica praha, čak i kod postupka izostatskog prešanja, a posebno je izraženo kod postupaka kompaktiranja u krutom alatu.

Osnovni ciljevi postupka kompaktiranja praha mogu se sažeti kako slijedi:

- konsolidacija praha u željeni oblik
- postizanje željenih konačnih dimenzija
- postizanje željenog stupnja i vrste poroziteta
- postizanje zadovoljavajuće čvrstoće za daljnje rukovanje [14,43].

4.2. Miješanje i umiješavanje prahova

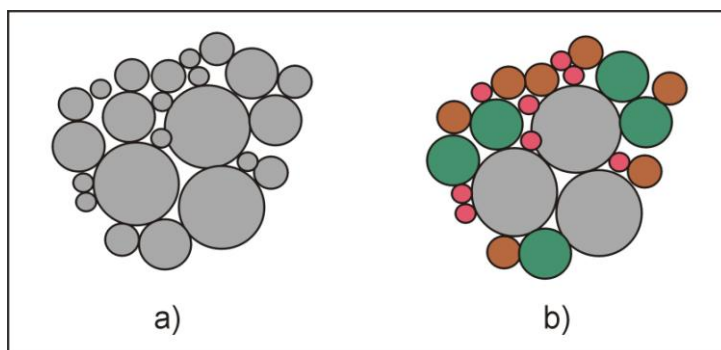
Da bi se prahovi lakše i bolje oblikovali, kompaktirali i sinterirali, neophodna je njihova prethodna priprema. U pripremne operacije se ubrajaju:

- miješanje,
- klasiranje,
- aglomeracija,
- deaglomeracija,
- žarenje,
- pročišćavanje i
- podmazivanje prahova.

Prva faza pripreme prahova predstavlja sigurnost u radu s njima. Stoga je u nekim slučajevima neophodna zaštitna oprema ili posebni uređaji [2].

4.2.1. Miješanje prahova

Miješanje je tehnika kojom se postiže homogena masa praha. Razlikujemo miješanje (*engl. blending*) (slika 4.1a) i umiješavanje (*engl mixing*) prahova (slika 4.1b). [2,44]



Slika 4.1. Miješanje i umiješavanje prahova [44]

Miješanje podrazumijeva prahove istog kemijskog sastava, ali je moguća različita veličina čestica. Umiješavanje podrazumijeva prahove različitog kemijskog sastava i različitih veličina čestica prahova [15].

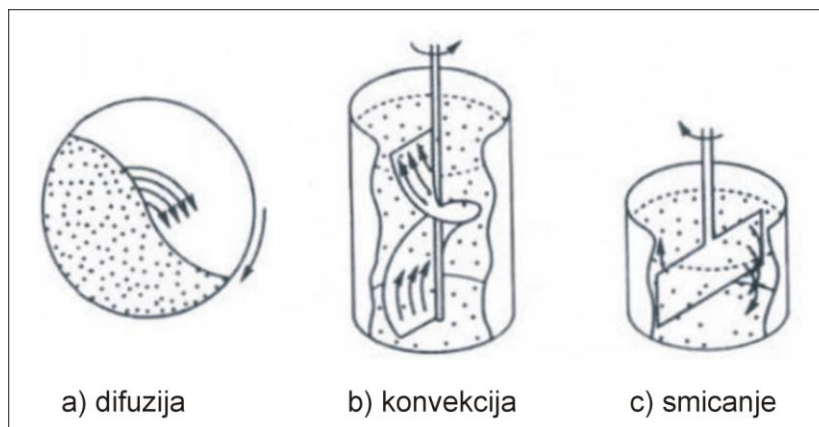
Općenito, primarni je cilj miješanja kao tehnike formiranje homogene mješavine čestica praha u čvrstom stanju bez naknadnog smanjenja veličine čestica polaznih prahova. Za postizanje homogene mikrostrukture dodaju se lubrikanti. Glavna zadaća lubrikanta je smanjiti trenje između mase praha i površine alata (npr. stijenki kalupa) s kojima prah dolazi u dodir pri kompaktiranju, te na taj način postići jednolikost gustoće od vrha do dna kompakta. Lubrikanti mogu biti u tekućem (ulja, masti) ili čvrstom (grafitni prahovi) stanju, a najčešće se koriste: stearinska kiselina, stearin, metalni stearati, posebno cinkov stearat, a sve više i organski viskozni spojevi. Obzirom da lubrikanti mogu značajno (povoljno) utjecati na procese prešanja i sinteriranja, neophodno je osigurati njihovu optimalnu količinu, sastav i strukturu, i to ne samo zbog smanjenja trenja tijekom prešanja, nego i u svrhu sprječavanja oksidacije praha, održavanja ravnomjerne gustoće i tečenja praha, definiranih promjena dimenzija tijekom sinteriranja, te maksimalnih i konzistentnih mehaničkih svojstava gotovog proizvoda.

Postupak miješanja je obavezan prije postupka kompaktiranja, osim kada se kompaktira samo jedna vrsta praha. Miješanje može biti mokro ili suho, odnosno sa ili bez dodatka sredstva za podmazivanje. Mokrim miješanjem se postižu mješavine finih i jednoličnih mješavina čestica praha, a kao tekući mediji upotrebljavaju se: alkohol, aceton, benzen ili destilirana voda [35,43].

Općenito, postupak miješanja prahova potrebno je provesti iz nekoliko razloga:

- da bi se pripremila pogodna raspodjela veličina čestica,
- da bi se prahovi iz kojih će tijekom sinteriranja nastati nove legure sjedinili,
- da bi se dodala sredstva za podmazivanje pri kompaktiranju i
- da bi se pripremilo vezivno sredstvo potrebno za oblikovanje prahova.

Pri suhom miješanju prahova, ovisno o vrsti miješalice, moguća su tri mehanizma kretanja čestica: difuzija, konvekcija i smicanje (slika 4.2).



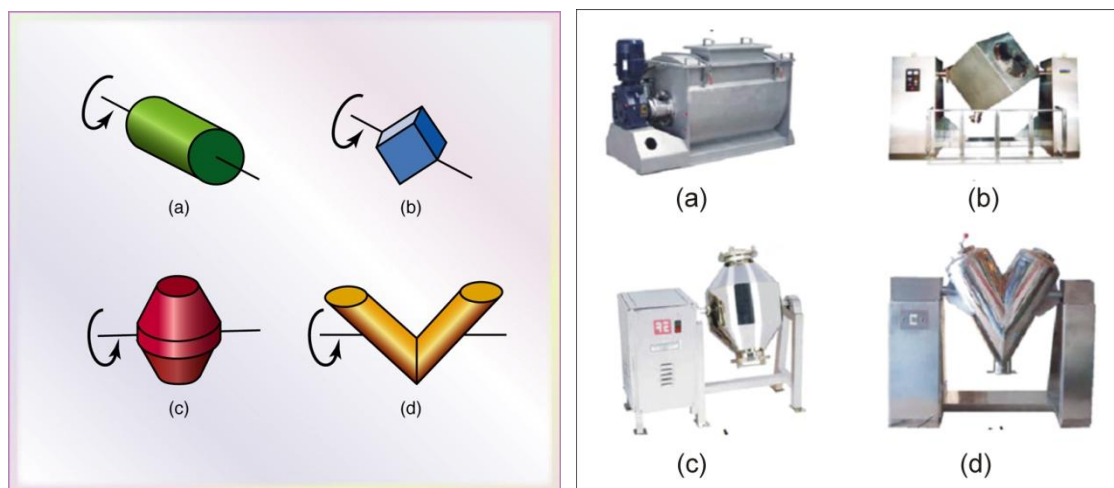
Slika 4.2. Shematski prikaz mehanizama koji se događaju pri miješanju prahova [2]

Mehanizam difuzije podrazumijeva kretanje individualnih čestica u okviru praha. Pri tome se sloj praha razlaže padajući s kosine na ravni dio, dok valjak konstantno rotira (slika 4.2.a). Proces se stalno ponavlja i uvijek nova količina praha pada na dno.

U slučaju mehanizma konvekcije (slika 4.2.b), prati se kretanje susjednih grupa čestica prahova, odnosno prijenos grupe čestica s jednog na drugo mjesto u cilindru u kojem se obavlja miješanje. Ovaj proces je također kontinuiran.

Mehanizam smicanja čestica ostvaruje se kontinuiranom podjelom praha i tečenjem čestica preko ravnina klizanja (slika 4.2.c).

Proces miješanja prahova metala i legura provodi se u mješalicama (mikserima) različitog oblika (slika 4.3.).



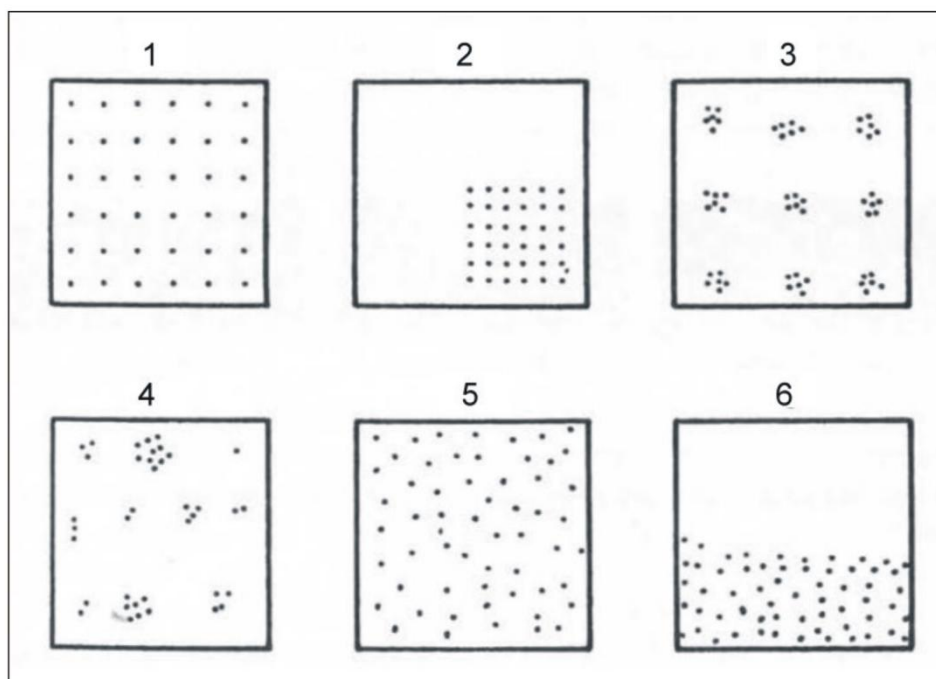
a) horizontalni rotirajući cilindar, b) rotirajuća kocka, c) dupli konus, d) V-miješalica

Slika 4.3. Različiti oblici miješalica koje se koriste u procesu suhog miješanja prahova [5]

Efikasnost miješanja određena je volumenom praha u mješalici. Optimalni volumen praha kreće se u granicama između 50 i 60 % volumena mješalice. Optimalno vrijeme miješanja je između 5 i 30 min, ali se obično određuje prema iskustvu s određenom smjesom u odgovarajućoj mješalici. Centrifugalna sila, koja se javlja u ovom procesu, treba biti mala, ali ne previše, jer bi se u tom slučaju spriječile potrebne turbulencije. Dakle, potrebno je

podesiti rotacijsku brzinu mješalice tako da se postigne ravnoteža između centrifugalne i gravitacijske sile [2,14].

Kod suhog miješanja prahova, raspodjela čestica u mješalicama, ovisno o vođenju procesa, može biti različita (slika 4.4.). Postignuta stanja homogenosti u slučaju 1 i 5 su najpovoljnija. Naime, slučaj 1 predstavlja izgled teorijski najhomogenije raspodjele praha pri kojem je svaka čestica praha u kontaktu sa susjednom česticom.



Slika 4.4. Različita raspodjela čestica u procesu suhog miješanja prahova [2]

Treba istaknuti i mnoge varijable koje su važne u procesu miješanja prahova. 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 [14].

4.2.2. Ostale pripremne operacije

Aglomeracija čestica prahova metala posljedica je njihove velike površine i djelovanja jedne od sila koje djeluju među njima (Van der Waalsove, elektrostatičke, kemijske, kapilarne ili magnetske), a može se dogoditi tijekom miješanja (hladnim zavarivanjem pri kontaktu čestica) ili tijekom zagrijavanja u procesu sinteriranja. Prisustvo vode u velikim količinama pospješuje stvaranje aglomerata.

Gusto pakirani aglomerati mogu se dobiti spray tehnikom (naštrcavanjem) ili centrifugalnom atomizacijom osnovnog metala ili legure, pri čemu sferne čestice padaju u zagrijanu komoru u kojoj se nalaze pare odgovarajućih agensa. Najveći aglomerati su dimenzija od 300 do 600 μm . Najvažniji parametri aglomerata obuhvaćaju njegov oblik, raspodjelu veličine čestica, te njegovu poroznost. Aglomerati moraju podnijeti manipulaciju i transport, ali s druge strane moraju biti dovoljno slabi da se mogu potpuno deformirati tijekom oblikovanja.

Skлонost sitnih čestica da se aglomeriraju znatno otežava njihovo pakiranje i tečenje, odnosno procese kompaktiranja i sinteriranja. Zbog toga je takve prahove potrebno deaglomerirati. To se postiže mehaničkim (mljevenjem) ili kemijskim putem (upotrebom odgovarajućih tankih premaza koji izazivaju odbojne sile između čestica).

Jednostavna tehnika koja se koristi za deaglomeraciju krupnijih čestica je mljevenje u mlinovima s kuglicama ili cilindrima. Za deaglomeraciju sitnijih čestica efikasnije je koristiti površinski aktivne agense (glicerina, stearinska kiselina) koji izazivaju odgovarajuće odbojne sile između čestica.

U slučaju neadekvatnog vođenja procesa dobivanja prahova, na površini čestica ostaju određene nečistoće, koje mogu imati vrlo štetan utjecaj na konačni proizvod. Ove nečistoće potrebno ukloniti (kemijskim ili ultrazvučnim postupkom) prije procesa konsolidacije prahova.

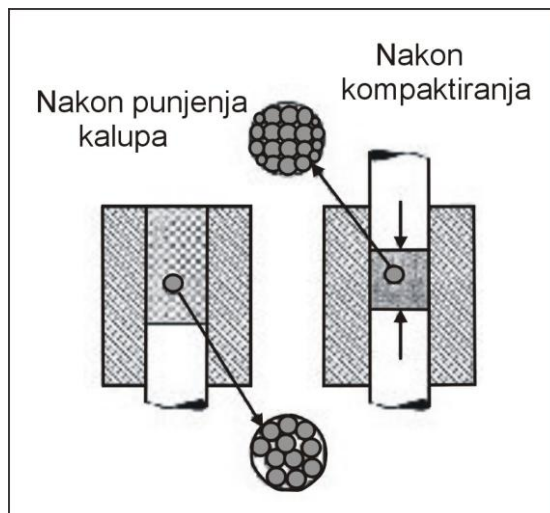
Osnovni problem koji se javlja pri prešanju je trenje između čestica praha i stijenki kalupa u kojem se proces odvija. Pored toga, u slučaju primjene visokih tlakova prešanja, izbijanje otpreska iz kalupa je znatno otežano. Trenje između čestica i stijenki kalupa, kao i izbijanje otpreska iz kalupa može se olakšati upotrebom sredstva za podmazivanje. Na ovaj način se smanjuje i trošenje kalupa, odnosno produžuje mu se vijek trajanja, što je od iznimnog značaja, jer se često radi o vrlo skupim alatima.

Vrlo važna operacija konsolidacije prahova je proces pakiranja čestica. Gustoća prahova koja se dobije pri pakiranju čestica prvenstveno ovisi o veličini i obliku čestica, kao i o adsorbiranoj vlazi, te igra veliku ulogu kod punjenja kalupa, sadržaja veziva i skupljanja pri sinteriranju. Niže vrijednosti gustoće pakiranja (30 - 60 % od teorijske gustoće) dobivaju se kod prahova koji sadrže čestice nepravilnog i spužvastog oblika. Ukoliko su čestice sfernog oblika, glatke i tvrde površine, dobiva se veća gustoća pakiranja, odnosno prah je viskozniiji, a proces konsolidacije efikasniji.

Jedna od najjednostavnijih tehnika koja se koristi za poboljšanje pakiranja čestica je primjena najpogodnijeg odnosa veličine čestica. Dakle, optimalna gustoća pakiranja postiže se miješanjem krupnijih i sitnijih čestica, pri čemu one sitnije popunjavaju prostor između krupnijih [2,7].

4.3. Konvencionalno kompaktiranje

Procesom kompaktiranja prahova, odnosno primjenom vanjskog tlaka, moguće je dobiti proizvode s visokim vrijednostima gustoće. U većini slučajeva poželjne su velike zelene gustoće. One obično rezultiraju boljom čvrstoćom i manjim promjenama dimenzija tijekom sinteriranja do konačne razine gustoće, koja prelazi 85 – 90 % teorijske gustoće svih proizvoda metalurgije praha, osim poroznih proizvoda poput filtera i ležajeva. Kod većine materijala, da bi se postigla željena svojstva mora se postići puna gustoća. Ona se kontrolira rasporedom čestica nakon punjenja kalupa prahom (slika 4.5.) [2,7].



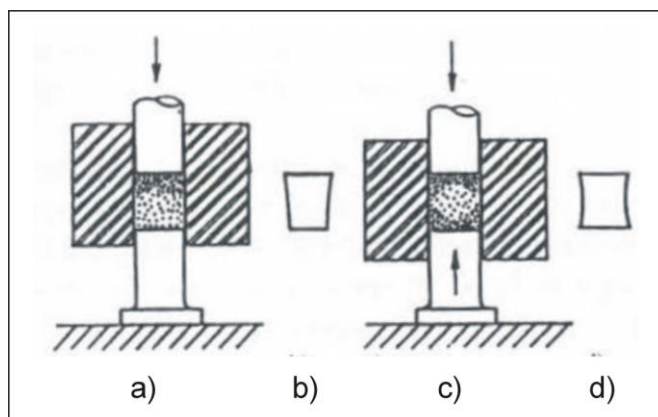
Slika 4.5. Zgušnjavanje tijekom kompaktiranja promjenama u rasporedu čestica i obliku [7]

Stoga je zgušnjavanje načelno moguće jedino promjenom rasporeda čestica bez promjene njihovog oblika sve dok se ne postigne gusto pakiranje. Daljnje zgušnjavanje definitivno zahtijeva promjenu oblika plastičnom deformacijom ili fragmentacijom čestica.

Glavni zadaci kompaktiranja prahova su:

- konsolidirati prah u željeni oblik,
- omogućiti željene konačne dimenzije uzimajući u obzir promjene dimenzija koje proizlaze iz sinteriranja,
- omogućiti željeni stupanj i vrstu poroznosti,
- omogućiti odgovarajuću čvrstoću komada [7,14].

Konvencionalno prešanje odnosno kompaktiranje je najčešće korištena metoda kompaktiranja odnosno konsolidacije prahova. Kod ove metode kompaktiranje praha provodi se djelovanjem vanjskog tlaka na prah s jedne strane (jednostrano prešanje) ili s obje strane (dvostrano prešanje), pri relativno sporom kretanju klipa (žiga), odnosno klipova (slika 4.6.).



a) jednostrano prešanje, b) otpresak poslije jednostranog prešanja, c) dvostrano prešanje, d) otpresak poslije dvostranog prešanja (i sinteriranja)

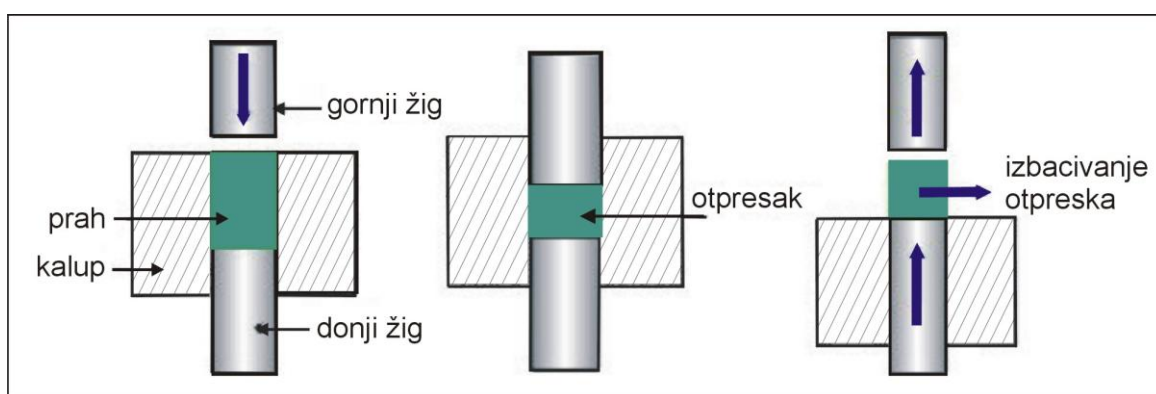
Slika 4.6. Shematski prikaz konvencionalnog prešanja [2]

Kao materijal za kalup obično se koristi alatni čelik ili tvrdi metali, dok se zbog problema tzv. hladnog zavarivanja čestica za stijenke alata i lakšeg izbijanja otpreska iz kalupa koristi sredstvo za podmazivanje.

Nedostatak jednostranog kompaktiranja je nehomogena raspodjela gustoće, te se ova metoda koristi kod proizvodnje sinteriranih dijelova male visine. U slučaju dvostranog kompaktiranja dobiva se homogenija raspodjela gustoća, te stoga dobiveni sinterirani dijelovi mogu biti veće visine.

Jedan ciklus konvencionalnog kompaktiranja sastoji se od (slika 4.7.):

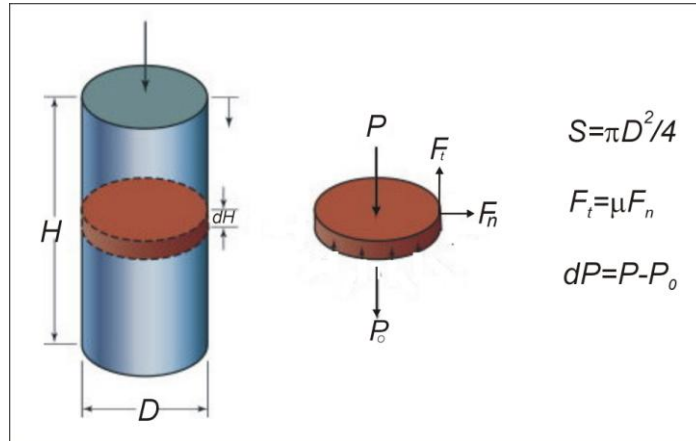
- popunjavanja kalupa česticama praha,
- prešanja odnosno primjene pritiska putem žiga
- rasterećenja povlačenjem žiga i
- izbacivanjem zelenog komada odnosno otpreska [2,9].



Slika 4.7. Shematski prikaz postupka jednoosnoga kompaktiranja u kalupu [35]

Postupkom jednoosnoga kompaktiranja, kako i samo ime govori, pritisak na čestice praha prenosi se pomoću žiga koji se pomiče samo po jednoj osi, tj. u vertikalnom smjeru. Zbog tečenja praha samo u jednom smjeru dolazi do razlika u vrijednostima zelene gustoće dijelova različite debljine ako se kompaktiranje izvodi samo pomoću jednoga žiga. Stoga je za postizanje jednolične gustoće dijelova različite debljine neophodna primjena dvostrukih žigova. Dakle, razlike u gustoći kompaktiranih dijelova mogu se smanjiti uporabom gornjega i donjega žiga [8].

Matematički proračun iznosa tlaka P_x koji djeluje na prah na nekom određenom mjestu x u procesu konvencionalnog kompaktiranja ovisi o nekoliko čimbenika i primjenjuje se za kompakte cilindričnog oblika promjera D i visine H . Pri tome se za proračun analizira tanki presjek visine dH na koji okomito djeluje vanjska sila P (slika 4.8.).



Slika 4.8. Ravnoteža sila tijekom konvencionalnog kompaktiranja [2,38]

Sila tlaka koja prolazi kroz ovaj odsječak ima vrijednost P_o . Na tankom presjeku je ravnoteža sila dana izrazom:

$$\sum F = 0 = S(P_o - P) + \mu F_n \quad (4.1)$$

gdje su: S – površina presjeka odsječka [m^2],
 μ – trenje između praha i stijenki kalupa,
 F_n – okomita komponenta sile, koja se može odrediti prema:

$$F_n = \pi k P D dH \quad [\text{N}] \quad (4.2)$$

gdje su: k – konstanta proporcionalnosti,
 P – primjenjeni vanjski tlak [N/m^2].

Sila trenja F_t koja djeluje u ovom procesu određena je preko okomite komponente sile i koeficijenta trenja:

$$F_t = \pi \mu k P D dH \quad [\text{N}] \quad (4.3)$$

Razlika sila koje djeluju na gornji i donji dio odsječka dana je izrazom:

$$dP = P - P_o = \frac{-F_t}{S} = -4 \cdot \mu \cdot k \cdot \frac{x}{D} \quad (4.4)$$

U oba slučaja konvencionalnog kompaktiranja, tlak ovisi o odnosu visine i promjera kompakta, koji treba biti što približniji da bi se dobio po gustoći homogeniji komad.

Srednja vrijednost naprezanja σ pri jednostranom kompaktiranju može se odrediti prema relaciji:

$$\sigma = P \cdot \left[1 - 2 \cdot \mu \cdot k \cdot \frac{H}{D} \right] \quad [\text{N/m}^2] \quad (4.5)$$

odnosno kod dvostranog kompaktiranja:

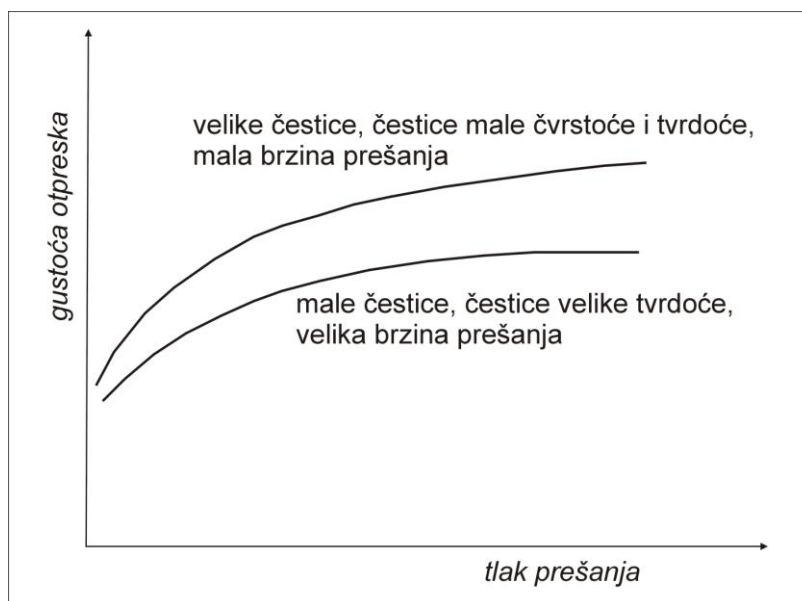
$$\sigma = P \cdot \left[1 - \mu \cdot k \cdot \frac{H}{D} \right] \quad [\text{N/m}^2] \quad (4.6)$$

Visoke vrijednosti naprezanja postižu se kod kompakata male visine, velikog promjera i upotrebom sredstva za podmazivanje stijenki kalupa.

Za bolje razumijevanje procesa kompaktiranja potrebno je poznavati odnos između nekih ključnih parametara procesa. Pri tome se misli na ovisnost gustoće otpreska o tlaku prešanja, kao i na promjenu svojstava otpreska u ovisnosti o gustoći otpreska, odnosno o tlaku prešanja.

Gustoća otpreska je fizikalna karakteristika koja predstavlja mjeru efikasnosti odvijanja procesa kompaktiranja prahova s jedne strane, dok s druge strane pruža mogućnost praćenja ponašanja materijala tijekom naknadne toplinske obrade kompakta, tj. tijekom sinteriranja, budući da predstavlja makroskopsku mjeru izmjene svojstava prahova do kojih je došlo tijekom konsolidacije.

Povećanje vanjske sile kojom se djeluje na prah uzrokuje povećanje gustoće otpreska, jer u tom slučaju dolazi do intenzivnijeg kretanja, pakiranja, deformacije i loma čestica. Ako su u procesu prešanja prisutne krupnije čestice prahova, postižu se veće gustoće kod otpresaka, jer u tom slučaju dolazi do povoljnije raspodjele sila u volumenu praha, a time i do veće deformacije čestica. Ako su čestice prahova plastičnije, odnosno manje tvrdoće i čvrstoće, u procesu prešanja ostvaruje se njihova intenzivnija deformacija, odnosno postiže se veća gustoća otpreska. Povećanje gustoće otpreska može se postići i smanjenjem brzine procesa prešanja. U tom se slučaju smanjuje brzina prenošenja vanjske sile na prah, što omogućuje povoljnije pakiranje čestica (slika 4.9.).

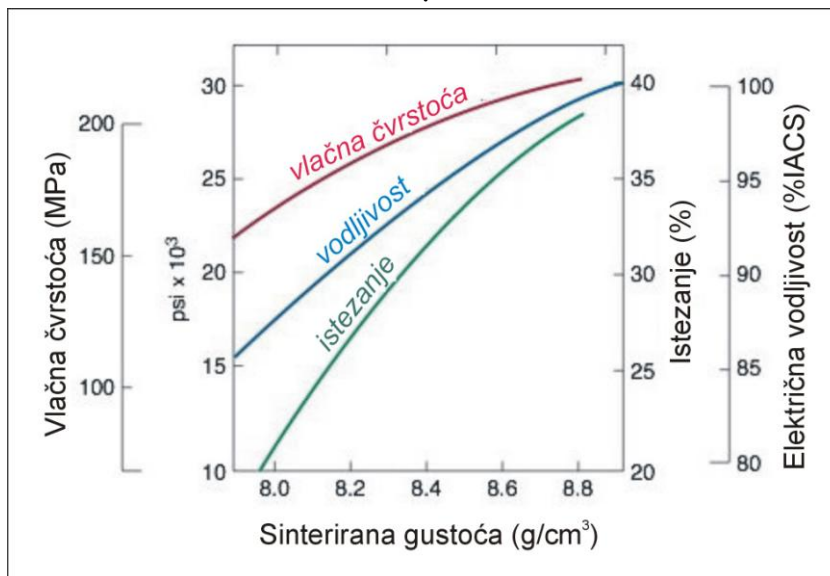


Slika 4.9. Gustoća otpreska u ovisnosti o tlaku prešanja [2]

Poroznost otpreska također ovisi o intenzitetu odvijanja procesa pakiranja, lomu i deformaciji čestica tijekom prešanja prahova. Ukoliko se otpresak promatra kao dvofazni sustav s diskretno razdvojenim fazama (prah-pore), tada fazu pora čine realni plinovi, prije svega zrak. Tijekom prešanja, uslijed adsorpcije plinova na površinama čestica i dobrog brtvljenja klipova i tijela alata, dolazi do formiranja zatvorenih pora u kojima se nalazi plin

pod značajnim tlakom. Pomoću faktora koji pomažu povećanje gustoće otpreska, prirodno dolazi do smanjenja ukupne poroznosti.

Čvrstoća otpreska je posljedica brojnih kontakata između čestica, nastalih uslijed plastične deformacije površine tijekom procesa prešanja. Ona se povećava s povećanjem hrapavosti čestica, specifične površine praha, gustoće otpreska, te smanjenjem nasipne gustoće praha i debljine oksidnog filma na površini čestica. Gustoća značajno utječe na mehanička i fizikalna svojstva dijelova proizvedenih metalurgijom praha (slika 4.10.) [2,5].



Slika 4.10. Utjecaj gustoće na vlačnu čvrstoću, istezanje i električnu vodljivost praha bakra [5]

Da bi se u procesu prešanja dostigle visoke vrijednosti čvrstoće otpreska, potrebno je ostvariti veliki stupanj međučestičnih kontakata. Povećanja hrapavosti čestica prahova, odnosno povećanje specifične površine, povećava svakako broj kontakata i mogućnost međusobnog mehaničkog povezivanja čestica u okviru otpreska. Sitnije čestice također daju veću čvrstoću kompaktu, jer se zbog prisustva većeg broja međučestičnih veza dobiva bolja gustoća u materijalu. U svezi utjecaja oblika čestica, prah sa sfernim oblikom daje otpreske najmanje mehaničke čvrstoće kao posljedicu malog broja kontakata između čestica i malog odnosa površina/volumen.

Ukoliko tijekom procesa prešanja dođe do značajne plastične deformacije čestica, nastala unutrašnja naprezanja u otpresku neće biti potpuno oporavljena i uklonjena neposredno nakon izbijanja otpreska iz kalupa. Zaostala naprezanja, uslijed njihove relaksacije, mogu dovesti do listanja odnosno bubrenja otpreska smanjujući njegovu čvrstoću. Ovi defekti su nepoželjni, a mogu se smanjiti izborom adekvatne metode kompaktiranja, odgovarajućom relaksacijom alata, podmazivanjem stijenki alata itd. [2].

4.4. Utjecaj karakteristika praha i tehnologije

Karakteristike praha, kao što su:

- veličina čestica,
- raspodjela veličine čestica,

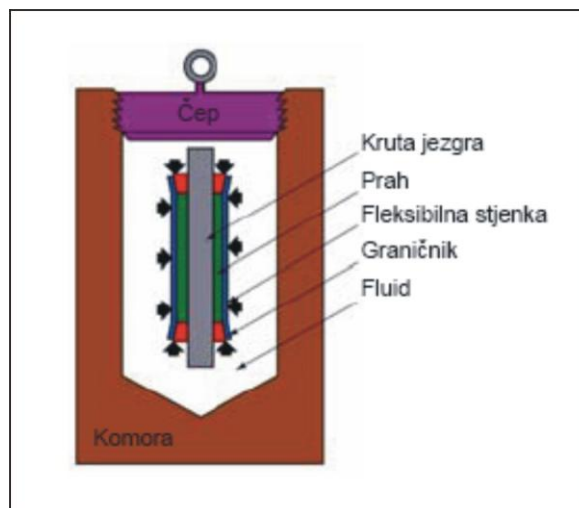
- oblik čestica,
- struktura i
- stanje površine

utječu na daljnju tehnologiju proizvodnje dijelova kao i na konačni sinterirani komad. Vrlo važan parametar je nasipna gustoća praha, jer ona znatno utječe na čvrstoću kompakta dobivenog prešanjem. Nasipna gustoća je funkcija oblika čestica i stupnja poroznosti. Izbor karakteristika praha se bazira na kompromisu, budući da su mnogi čimbenici u međusobnoj suprotnosti. Na primjer, povećanjem nepravilnosti i porozne teksture zrna praha, tj. smanjenjem nasipne gustoće, sve se više smanjuje volumen tijekom prešanja, a tako i stupanj hladnog zavarivanja koji zauzvrat rezultira većom zelenom čvrstoćom kompakta. Ovo povećanje dodirnih površina također dovodi do efikasnijeg sinteriranja. K tome, veće smanjenje volumena potrebno za postizanje tražene zelene gustoće može zahtijevati veći tlak, a onda naravno i veće preše i čvršće kalupe. Jednostavnost i učinkovitost punjenja kalupa prahom u velikoj mjeri ovisi o širokoj raspodjeli veličine čestica, tako da se šupljine koje nastaju između većih čestica mogu popunjavati manjim česticama [43].

Dakle, karakteristike čestica prahova u značajnoj mjeri utječu na proces kompaktiranja. Na primjer, sitne čestice se teže prešaju od krupnijih, jer je potrebna veća sila za eliminaciju sitnih pora, nego što je potrebna za nestanak velikih pora. Zatim, brzina zgušnjavanja je veća kod većih čestica, jer je udaljenost između ravnina klizanja dislokacija veća, odnosno ojačavanje čestica u ovom je slučaju otežano. Ako se kompaktiraju čestice spužvastog oblika, proces je otežan zbog prisustva unutrašnje poroznosti, koja je karakteristična za ovaj oblik čestica. Iz tog se razloga, unatoč tome što prahovi s česticama ovog oblika pokazuju visoku početnu kompresibilnost, ne postižu teorijske gustoće. O karakteristikama samog materijala također ovisi efikasnost procesa kompaktiranja. Primjerice, bakar, koji ima manju čvrstoću od čelika, imat će i niži postotak poroznosti pri svim tlakovima kompaktiranja. Na sniženje kompresibilnosti osnovnog metala utječu legirni elementi. Ako se kompaktira mješavina prahova, koja se sastoji od čestica tvrdog i plastičnog materijala, gustoća kompakta se smanjuje s povećanjem udjela tvrde faze [2].

4.5. Hladno izostatsko prešanje

Francuski znanstvenik Pascal postavio je zakon po kojem se tlak koji djeluje na ograničen fluid, u svakoj točki prenosi neumanjen kroz fluid u svim smjerovima, djelujući na svaki dio zatvorene posude (komore) pod pravim kutem na njenu unutrašnju površinu i ravnomjerno na jednake površine. Primjena ovog zakona omogućava zgušnjavanje prahova koji su zatvoreni u fleksibilne komore, pod djelovanjem kisika koji se prenosi kroz odgovarajući medij. To je bit procesa izostatskog prešanja na sobnoj temperaturi (CIP; *engl. Cold Isostatic Pressing*) kojim se mogu dobiti kompakti jednolike gustoće i složenog oblika (slika 4.11.). Dakle, hladno izostatsko prešanje, CIP, je postupak kompaktiranja praha primjenom pritiska jednolično iz svih smjerova i najvažnija je metoda kompaktiranja u metalurgiji praha [2,7,35].



Slika 4.11. Shematski prikaz uređaja za prešanje praha CIP postupkom [45]

Tijekom procesa zgušnjavanja kalup se pomiče zajedno s prahom, posljedica čega je smanjenje utjecaja trenja. Upravo zbog smanjenja utjecaja trenja postižu se jednoličnije gustoće u usporedbi s klasičnim kompaktiranjem u kalupu. Vrijednosti primijenjenog tlaka mogu biti do 1400 MPa, ali u praksi nisu veće od 350 MPa. Vrijeme primjene tlaka varira ovisno o materijalu i iznosi svega nekoliko minuta. Postupkom hladnoga izostatskog prešanja postižu se gustoće u rasponu od 95 do 97% vrijednosti teorijske gustoće i poboljšanje mehaničkih svojstava. Daljnje povećanje gustoće može se postići vrućim izostatskim prešanjem [14,35].

Kao prijenosni mediji za tlak, koriste se različiti materijali, a najčešće su to: tekućine (voda, ulje), inertni plinovi, guma, plastika, metal. Osnovni kriteriji za izbor ovog medija su:

- kompatibilnost s materijalom posude i brtve (čepa),
- kompatibilnost s materijalom kapsule,
- kompresibilnost i
- korozija.

Da bi CIP postupak bio što efikasniji, komore u kojima se nalazi prašina moraju zadovoljiti neke osnovne zahtjeve, kao što su:

- dovoljna fleksibilnost, jer trebaju omogućiti veliku promjenu volumena pri kompaktiranju prahova,
- dovoljna čvrstoća, odnosno da ne prodiru u masu praha tijekom kompaktiranja,
- dobro brtvljenje,
- dobro podnošenje djelovanja tlaka.

Kod ovog načina kompaktiranja prahova, često se koriste perforirani metalni držači za komore da bi se spriječila njihova eventualna deformacija..

Najvažniji faktori koji utječu na konsolidaciju prahova pri CIP-u su:

- efekti pakiranja,
- trenje između čestica,
- način prenošenja sile kroz masu praha,
- međusobno vezivanje čestica i
- mehanizam kompaktiranja.

Pri tome, neovisno o vrsti praha, jedini operativno-efektivni promjenjivi parametar koji određuje gustoću otpreska je tlak.

Prednosti CIP-a u odnosu na druge konvencionalne postupke prešanja su:

- u većini slučajeva, postižu se više vrijednosti gustoća,
- gustoće otpresaka su znatno jednoličnije u svom pravcima i ovise strogo o obliku i veličini komada koji se preša,
- dobivaju se više čvrstoće prešanih komada (za 10-15 %),
- smanjuju se unutarnja naprezanja,
- u većini slučajeva nema potrebe za vezivnim sredstvom,
- dobiva se pravilna struktura kompakta, odnosno ne dolazi do raslojavanja,
- zbog većih gustoća, minimalnog prisustva aditiva i odsustva unutrašnjih naprezanja i raslojavanja strukture, znatno je manje skupljanje pri sinteriranju i lakše se mogu kontrolirati tolerancije; iz istih razloga ne dolazi do deformiranja i pucanja materijala u procesu sinetriranja,
- pri naknadnom sinteriranju dobivaju se veće gustoće,
- dobivaju se bolja mehanička svojstva konačnog proizvoda,
- nema ograničenja s aspekta dimenzija i oblika komada,
- lako se dobivaju kompozitne strukture,
- niski troškovi alata kod upotrebe kalupa od gume ili plastike,
- niski troškovi materijala i obrade.

Međutim, izostatsko prešanje ima i neke nedostatke poput:

- dimenzije otpreska su manje precizne nego kod prešanja u krutom kalupu,
- površine izostatski prešanih kompakata su manje glatke,
- općenito, produktivnost je znatno niža,
- fleksibilni kalupi koji se koriste pri izostatskom prešanju imaju kraći vijek trajanja od npr. krutih čeličnih kalupa.

Danas se izostatsko prešanje na sobnoj temperaturi primjenjuje za kompaktiranje prahova:

- tvrdih metala,
- čistog volframa te legura na bazi volframa,
- teških metala,
- materijala za električne kontakte,
- legura aluminijske,
- brzoreznih čelika i legura na bazi željeza,
- superlegura.[2,14]

5. SINTERIRANJE

5.1. Teorija sinteriranja

Sinteriranje je značajna tehnološka operacija postupka metalurgije praha. Može se definirati kao postupak konsolidacije praha ili otpreska željenog sastava u kontroliranim uvjetima temperature i vremena. Također se može definirati kao tehnika za proizvodnju materijala i dijelova kontrolirane gustoće iz metalnih ili keramičkih prahova primjenom toplinske energije. Može se objasniti kao toplotom aktivirani prijenos materijala kroz masu praha ili poroznog kompakta, pri čemu dolazi do smanjenja specifične površine uslijed povećanja kontakta između čestica, pora unutar volumena i promjene geometrije pora.

Sinteriranje se s praktičnog aspekta definira kao toplinska obrada praha ili kompaktiranog komada na temperaturi nižoj od temperature taljenja glavnog konstituenta s ciljem povezivanja čestica i poboljšanja čvrstoće.

Sinteriranje, a naziva se i srašćivanje, je dakle, spajanje čestica pri visokoj temperaturi. Čestice srašćuju kretanjem atoma, a što su manje imaju višu površinsku energiju te srašćuju brže. Čestice praha povezuju se zagrijavanjem na dovoljno visoku temperaturu, pri čemu dolazi do ubrzanih difuzijskih procesa između atoma čestica praha, njihovog međusobnog povezivanja, te nastanka čvrstoga komada. Sam proces sinteriranja je vrlo složen i uključuje nekoliko mehanizama prijenosa materijala. Naime, tijekom postupka sinteriranja dolazi do skupljanja, zgušnjavanja, nastanka čvrste otopine i nastanka konačne mikrostrukture. Stupanj adhezije čestica praha u kontaktu raste s vremenom, tako da početna masa praha polako prelazi u kompakt određene čvrstoće. U većini slučajeva, neovisno o tome je li prah prethodno prešan ili nije, gustoća mase praha raste i u povoljnim uvjetima odgovarajuće temperature i vremena trajanja procesa, te se konačna gustoća može približiti gustoći čvrstog metala odnosno teorijskoj gustoći [2,7,17,19,43,46].

Procesom sinteriranja upravlja nekoliko parametara. To su:

- temperatura i vrijeme – što je viša temperatura sinteriranja, kraće je vrijeme sinteriranja potrebno za postizanje željenog stupnja povezanosti čestica praha u kompaktu,
- geometrijska struktura čestica praha – u određenim uvjetima sinteriranja prahovi koji se sastoje od finih čestica ili čestica s visokom unutarnjom poroznošću (velikom specifičnom površinom) sinteriraju brže od prahova s velikim česticama,
- sastav smjese praha – komponente smjese prahova odabiru se s ciljem postizanja željenih fizikalnih svojstava i kontroliranja promjena dimenzija tijekom sinteriranja,
- gustoća kompakta – što je veća gustoća kompakta, veća je ukupna dodirna površina između čestica praha, te je efektivnije vezivanje kao i proces legiranja tijekom sinteriranja,
- sastav zaštitne atmosfere u peći za sinteriranje – zaštitna atmosfera mora ispuniti nekoliko zadaća, a neke su u kontradikciji. S jedne strane, atmosfera štiti materijal koji se sinterira od oksidacije i smanjuje moguće prisutne zaostale okside; a s druge strane sprječava dekarbonizaciju materijala koji sadrže ugljik i obrnuto, sprječavaju karbonizaciju materijala koji ne sadrže ugljik [47].

Sinteriranje prahova u osnovi obuhvaća dvije pojave: adheziju ili zavarivanje površina čestica i promjenu oblika čestica. Bez adhezije nema sinteriranja, a bez promjene oblika čestica nema zgušnjavanja (denzifikacije). Sinteriranjem se, dakle, smanjuje udio pora, postižu se gotovo teorijske gustoće te željena svojstva. Na konačna svojstva gotovog proizvoda utječe puno čimbenika, među kojima su najznačajniji: atmosfera, temperatura i vrijeme sinteriranja, brzina zagrijavanja i hlađenja, te nečistoće [2,8].

Općenito, pri sinteriranju disperzni sustav u obliku slobodno nasipanog praha ili otpreska, koji posjeduje veliku slobodnu energiju, prelazi u termodinamički stabilnije stanje. Pri tome je pokretačka sila razlika slobodnih energija početnog i konačnog stanja.

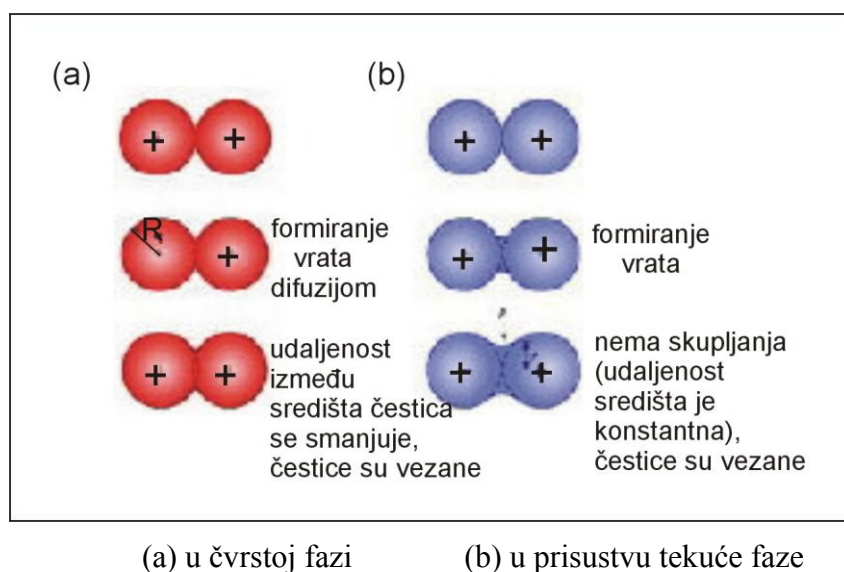
Promjena termodinamičkog stanja kod jednofaznih sustava (homogeni prahovi) sastoji se u:

- smanjenju vanjskih (površine kontakata između čestica praha, površine vanjskih otvorenih pora) i unutrašnjih površina (stijenke zatvorenih pora, granice zrna) i
- smanjenju koncentracije defekata kristalne strukture.

Kod višefaznih sustava (heterogeni prahovi) s međusobnom topljivošću komponenata, pored toga, značajnu ulogu ima smanjenje termodinamičkog potencijala pri kojem sustav dolazi u stanje bliže ravnotežnom. U svim slučajevima dolazi do kretanja materijala u manjoj ili većoj mjeri pri čemu se isti odvija različitim mehanizmima prijenosa [2].

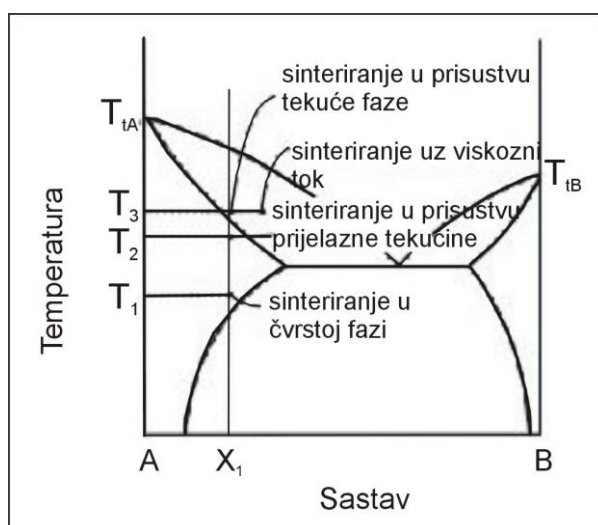
Postupak sinteriranja se može podijeliti na dva tipa (slika 5.1):

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



Slika 5.1. Shematski prikaz dva tipa sinteriranja metalnog praha [5]

Sinteriranje u čvrstom stanju se javlja kada je kompakt zgusnut u potpunosti u čvrstom stanju pri temperaturi sinteriranja, dok se sinteriranje u tekućem stanju javlja kada je tijekom sinteriranja u kompaktu prisutna tekuća faza. Slika 5.2. ilustrira oba slučaja na shematskom dijagramu.



Slika 5.2. Shematski dijagram sinteriranja u čvrstom i tekućem stanju [48]

U kompaktu A-B sastava X_1 na temperaturi T_1 sinteriranje se odvija u čvrstom stanju, dok se na temperaturi T_3 sinteriranje odvija u tekućem stanju za isti sastav praha. Viskozno sinteriranje karakterizira veliki volumen praha dovoljan da može doći do tečenja praha, ali bez promjene oblika čestica. Sinteriranje u prisustvu prijelazne tekućine je u stvari kombinacija sinteriranja u tekućem i čvrstom stanju. Ovaj proces je na slici 5.2 označenom temperaturom T_2 . Tu se, dakle, proces odvija iznad eutektičke temperature, a ispod solidus linije. Budući je T_2 iznad eutektičke temperature, reakcijom A i B vrste praha tijekom zagrijavanja nastaje tekuća faza. Ona tijekom sinteriranja nestaje, te ostaje samo čvrsta faza.

Sam proces sinteriranja najčešće se provodi pri temperaturama u rasponu od 60 – 90% temperature taljenja glavnog konstituenta metala ili legure. Međutim, za smjese prahova temperatura sinteriranja može biti iznad temperature taljenja konstituenta s nižim talištem, kao npr. kod legura Cu-Sn, Fe-Cu, WC/Co karbida, tako da se sinteriranje odvija u prisustvu tekuće faze. Od cijelog niza različitih metoda sinteriranja, zbog niskih troškova proizvodnje i velike produktivnosti, postupak sinteriranja u prisustvu tekuće faze se najviše upotrebljava [17,43,48].

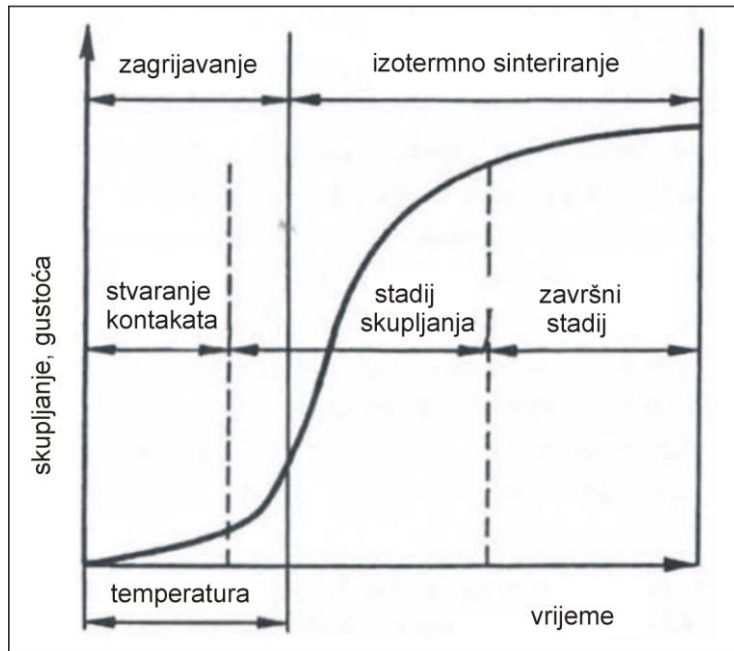
5.2. Sinteriranje u čvrstoj fazi

Sinteriranje u čvrstom stanju javlja se u mnogim binarnim sustavima koji su prethodno pripremljeni za postupak sinteriranja u tekućoj fazi - neposredno prije nastanka tekuće faze. Pokretačka sila sinteriranja u čvrstom stanju je višak slobodne površinske energije. Za ovaj postupak karakteristična je jaka difuzija u čvrstom stanju koja daje svoj doprinos sveukupnom postupku zgušnjavanja. Kod pojedinih sustava mješavina materijala više od polovine zgušnjavanja odvija se upravo u čvrstom stanju, a kod, primjerice, W-Ni-Fe legura čak više od 95% ukupnog zgušnjavanja. Relativan doprinos zgušnjavanja u čvrstom stanju ukupnom zgušnjavanju raste s povećanjem topivosti osnovice u aditivima, povećanjem homogenosti aditiva, smanjenjem brzine zagrijavanja i smanjenjem veličine čestica praha.

Sinteriranje disperznih prahova u realnim uvjetima odvija se u sustavu čestica s različitim geometrijskim i energetske karakteristikama. Sinteriranje u čvrstoj fazi je složen proces koji uključuje istovremeno djelovanje više mehanizama prijenosa materijala, kao i uređivanje i promjenu oblika čestica.

Stadiji procesa sinteriranja shematski se mogu prikazati kao na slici 5.3;

- nastajanje i rast kontakata (rani, početni stadij),
- brzo skupljanje (zgušnjavanje, srednji stadij) i
- na kraju lagano približavanje konačnoj gustoći, koja je često ispod teorijske gustoće materijala i pri vrlo dugim vremenima sinteriranja (završni, konačni stadij) [2,8,14].

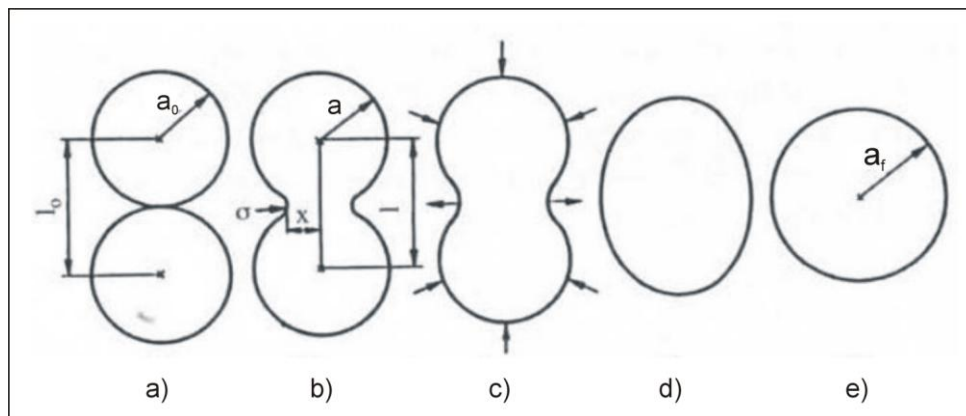


Slika 5.3. Shematski prikaz stadija sinteriranja u čvrstom stanju za slobodno nasipani prah [2]

Važno je naglasiti da u realnim uvjetima nije moguće jasno razdvojiti granice između odgovarajućih stadija koje se često preklapaju.

Početak sinteriranja karakterizira porast površine kontakata između čestica. Težnja sustava za smanjenjem ukupne površine uvjetuje da dvije kuglice (polumjera a_0) u kontaktu, prolazeći kroz različita međustanja, formiraju česticu (kuglicu) polumjera a_f (slika 5.4.):

$$a_f = a_0 \cdot \sqrt[3]{2} \quad (5.1)$$



Slika 5.4. Različiti stadiji sinteriranja dvije čestice [2]

Formiranje čvrstog kontakta i stvaranje vrata između čestica (slika 5.4.b) posljedica je djelovanja Laplaceovog tlaka, koji u općenitom slučaju glasi:

$$p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) \quad (5.2)$$

gdje su: γ - površinsko naprezanje, odnosno specifična slobodna površinska energija,
 a_1 i a_2 – najveći i najmanji radijus zakrivljenja površine.

Prva ispitivanja s namjerom postavljanja teorije sinteriranja potječu još od Ya.I. Frankela (1945.g.). On pretpostavlja da je na temperaturama sinteriranja tok praznih mjesta (vakancija) na zakrivljenim površinama pora posljedica kapilarnih sila. Usmjereno ponašanje vakancija pod utjecajem naprezanja dovodi do pojave viskoznog toka materijala. Pretpostavlja se da su zakoni viskoznog toka identični za kristalne i amorfne materijale. Na taj se način kristalna struktura čvrstog tijela može potpuno zanemariti. Upotrebom modela danog na slici 5.5.a dobiva se jednadžba koja povezuje veličinu polumjera vrata x s vremenom t :

$$\frac{x}{R} = \frac{3 \cdot \gamma}{2 \cdot \eta} \cdot t \quad (5.3)$$

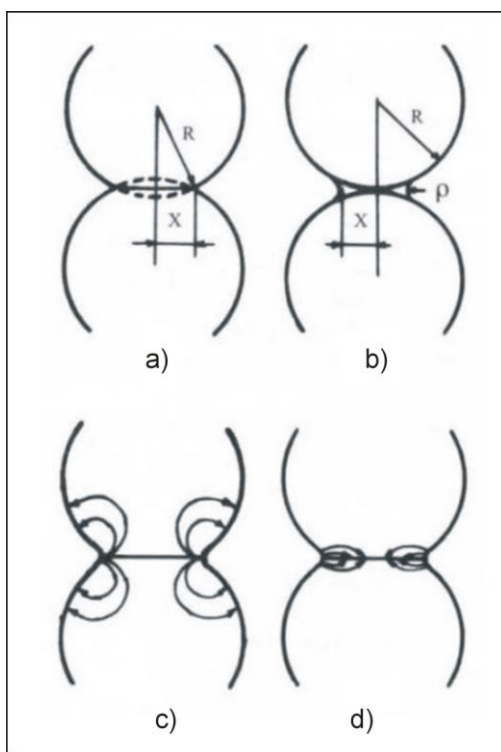
gdje su: R – polumjer sferne čestice [m],

γ – površinsko naprezanje (za koje se pretpostavlja da je izotropno) [N/m^2],

η – viskozitet čvrstog tijela na danoj temperaturi [$\text{N/m}^2\text{s}$].

Ovu jednadžbu je 1949.g. eksperimentalno potvrdio G.C. Kuczynski na sferama stakla promjera 500 μm , pri čemu je dobivena proporcionalnost:

$$x^2 \propto t^2 \quad (5.4)$$



Slika 5.5.

- a) Frankelov model: viskozni tok; b) Kuczynski model: površinska difuzija i isparavanje – kondenzacija; c) Model Kingery i Berga: volumenska difuzija (vakancije su raspoređene na površini čestica); d) Model Kingery i Berga: volumenska difuzija (vakancije su raspoređene duž granice zrna) [2]

W.D. Kingery i M. Berg proveli su slične eksperimente kao i G.C. Kuczynski, s kuglicama stakla, deset puta manjim, te također potvrdili jednadžbu (5.3). O'Brian i C. Parravano su upotrebom sfera titanovog oksida, promjera između 0,5 i 1,3 mm, sinteriranih od 900 do 1250°C u vodik, došli do rezultata koji su u suglasnosti s jednadžbom (5.3) [2].

5.3. Sinteriranje u prisustvu tekuće faze

Sinteriranje u prisustvu tekuće faze je najrašireniji postupak sinteriranja zahvaljujući osnovnim karakteristikama koje uključuju:

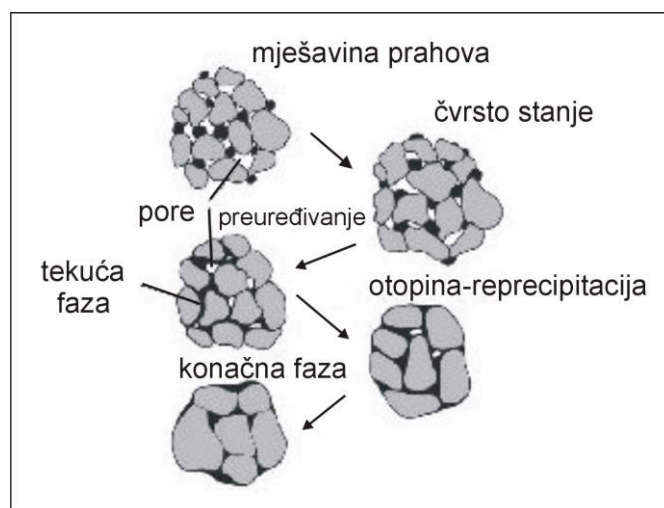
- brzo sinteriranje kao posljedicu ubrzane difuzije atoma u prisutnosti tekuće faze, koja je odgovorna za prijenos materijala,
- potpuno zgušnjavanje bez upotrebe vanjskog tlaka.

Kako je već navedeno, karakteristika ovog načina sinteriranja je nastanak tekuće faze koja omogućava veće brzine zgušnjavanja i snižava temperature sinteriranja. Postoje dva oblika sinteriranja u prisustvu tekuće faze:

- tekuća faza nastaje zagrijavanjem mješavine prahova i prisutna je tijekom cijelog visoko temperaturnog dijela postupka sinteriranja, a primjenjuje se za W-Ni-Fe i WC-Co sustave,
- tekuća faza nastaje djelomičnim taljenjem predlegiranih prahova zagrijavanjem iznad solidus temperature, a primjenjuje se uglavnom kod alatnih čelika, nehrđajućih čelika i superlegura [8].

Zgušnjavanje tijekom sinteriranja u prisustvu tekuće faze odvija se u tri faze (slika 5.6.):

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



Slika 5.6. Faze zgušnjavanja tijekom sinteriranja u tekućoj fazi [35]

Prva faza zgušnjavanja nakon nastanka tekuće faze je preuređivanje. Ono može biti primarno i sekundarno. Primarno preuređivanje je posljedica djelovanja kapilarnih sila koje na početku formiranja tekuće faze odvlače tekuću fazu u pore i vrat između čestica praha.

Kapilarne sile također djeluju na čestice, što rezultira brzim skupljanjem, odnosno stezanjem. Sekundarno preuređivanje posljedica je djelovanja tekuće faze. Daljnje zgušnjavanje se javlja kao rezultat preraspodjele malih čestica između velikih. Viskozno strujanje tijekom ove faze ima za posljedicu eliminaciju pora. 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 javlja se paralelno s preuređivanjem, no postaje dominantna tek tijekom druge faze sinteriranja. U većini sustava nema dovoljno tekuće faze kojom bi se popunile sve pore u fazi preuređivanja. Dodatno zgušnjavanje ostvaruje se prijenosom mase ili reprecipitacijom otopine, tijekom koje dolazi do promjene oblika čestica praha i raspodjele veličine čestica, a to u konačnici rezultira većim gustoćama. Zrna mijenjaju oblik, bolje se slažu i tako omogućuju tekućoj fazi da popuni preostale pore. 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 karakterizira vrlo sporo zgušnjavanje kao posljedica formiranja čvrste strukture. Tijekom ove faze nastavlja se daljnje preuređivanje. Zaostale se pore povećavaju ako se u njima nalazi zaostali zrak. Naime, ako se zaostali zrak ne može otopiti u materijalu, tlak zraka unutar pora onemogućuje zgušnjavanje. U slučaju da je zrak topljiv u matrici, velike pore rastu na račun malih mehanizmom srašćivanja. Osim promjena pora, tijekom posljednje faze javlja se i sinteriranje u čvrstom stanju difuzijom kao posljedica kontakta između zrna.

Prednosti postupka sinteriranja u prisustvu tekuće faze su:

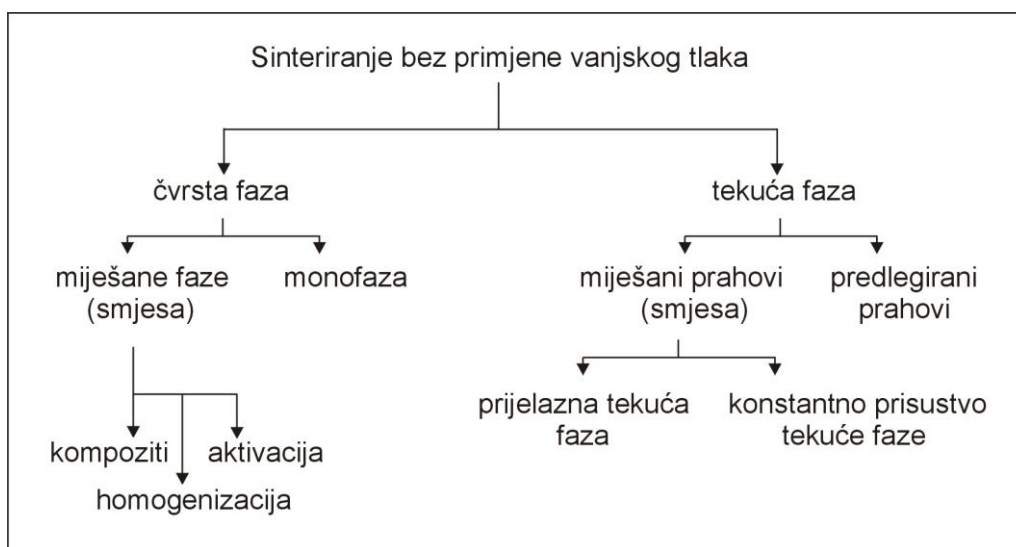
- poboljšana kinetika kao posljedica nastanka tekuće faze,
- niže temperature sinteriranja kao posljedica aditiva,
- niže temperature tališta od osnovnog materijala i inhibitora rasta zrna,
- brže zgušnjavanje kao posljedica kapilarne privlačnosti,
- brža atomska difuzija u usporedbi sa sinteriranjem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

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

- visoko temperaturna svojstva sinteriranog materijala se snižavaju zbog tekuće faze prisutne na granicama zrna,
- ubrzano gibanje može dovesti do rasta zrna,
- mogućnost segregacije granica zrna može štetno djelovati na svojstva puzanja,
- teža je kontrola mikrostrukture kao posljedica rasta zrna,
- stezanje je također više, iako može izostati tijekom postupka sinteriranja,
- stroga kontrola postupka [14,35].

Dakle, 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.

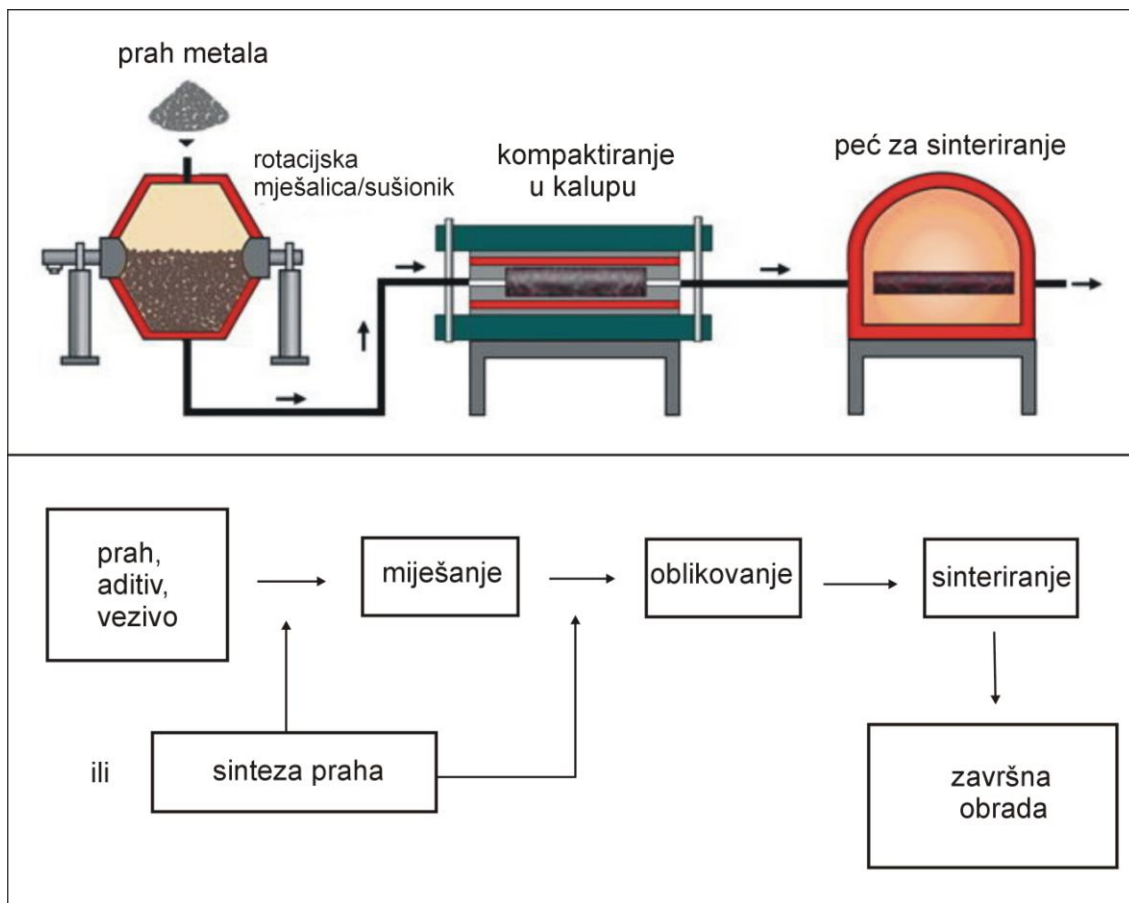
Na slici 5.7. shematski je prikazana osnovna podjela u području sinteriranja bez primjene vanjskog tlaka, a obuhvaća sinteriranje u čvrstoj fazi i sinteriranje u prisustvu tekuće faze [2].



Slika 5.7. Podjela procesa sinteriranja bez primjene vanjskog tlaka [2]

Sinteriranje u prisustvu tekuće faze definira se kao proces sinteriranja pri kojem istovremeno koegzistiraju tekuća i čvrsta faza. Pojavu tekuće faze u procesu moguće je ostvariti na dva načina. Najčešće se u tu svrhu koristi smjesa prahova različitih kemijskih svojstava, čijom interakcijom dolazi do pojave tekuće faze tijekom procesa sinteriranja.

Jedna od najvažnijih i najkorisnijih upotreba sinteriranja u modernoj eri je proizvodnja sinteriranih dijelova svih vrsta, uključujući dijelove dobivene metalurgijom praha i keramičke komponente. Na slici 5.8. prikazan je tijek proizvodnje sinteriranih dijelova [2,48].



Slika 5.8. Tijek proizvodnje sinteriranih dijelova [48,49]

Najvažniji čimbenici u procesu sinteriranja su: temperatura, vrijeme i atmosfera u peći. Povećanje temperature sinteriranja značajno povećava brzinu i opseg svih promjena koje se zbivaju tijekom sinteriranja. Iako se stupanj sinteriranja povećava s vremenom, utjecaj vremena je mali u odnosu na temperaturu. Smanjenje pokretačke sile s vremenom pri bilo kojoj temperaturi jedan je od razloga zašto je sinteriranjem teško u potpunosti eliminirati porozitet. Stoga je potrebno za postizanje željenih svojstava sinteriranih dijelova primijeniti optimalnu kombinaciju vremena sinteriranja i temperature. Međutim, s povišenjem temperature povećavaju se i troškovi održavanja, te potrošnja energije [14].

5.4. Atmosfere za sinteriranje

Atmosfere u kojima se provodi sinteriranje imaju nekoliko uloga, ovisno o materijalu koji se sinterira. Odgovarajućim atmosferama može se:

- izbjeći ili kontrolirati kemijske reakcije poput oksidacije, redukcije, pouglijčenja, razugljčenja, nitriranja, uključujući eliminaciju nečistoća,
- izbjeći neželjeno isparavanje glavne komponente ili legiranih elemenata,
- ukloniti hlapljive primjese i produkte njihove razgradnje, kao što su lubrikanti ili plastifikatori,
- osigurati prijenos topline u peći konvekcijom,
- osigurati vanjski hidrostatski tlak potreban pri vrućem izostatskom prešanju.

Atmosfere u kojima se provodi sinteriranje moraju biti kompatibilne s materijalom od kojeg je konstruirana unutrašnjost peći i s grijačima koji su u dodiru s primjenjenom atomsferom (plinom). Tijekom sinteriranja u vakuumu nije moguć prijenos topline konvekcijom. Sagorjevanje veziva ili lubrikanata ponekad se provodi u posebnom koraku prije samog sinteriranja, jer unutar peći ne smiju biti prisutne veće količine ovih komponenata.

Sprječavanje oksidacije je najznačajnija uloga atmosfera za sinteriranje. Stoga se većina metalnih, ali i nekih keramičkih proizvoda sinterirana u zaštitnom plinu. Samo nekoliko plemenitih metala i konvencionalne keramike se mogu sinterirati bez zaštitne atmosfere.

Atmosfere u pećima pri sinteriranju, koje se najviše koriste, uključuju: vodik, dušik, argon, helij, vakuum. Za sada se za sinteriranje metalnih dijelova najviše koriste reducirajuće atmosfere. Za tu svrhu čisti vodik je vrlo prikladan, ali nije ekonomičan, osim u slučaju proizvodnje visoko vrijednih proizvoda. Vodik je zapaljiv plin s izrazito velikom brzinom širenja plamena. Zbog toga izgara trenutno pri dodiru sa zrakom, u kratkom, vrućem, gotovo bezbojnom plavom plamenu. Vodik je lakši od zraka, te ga zrak lako istiskuje prema vrhu peći kada se njena vrata otvore. Budući da vodik ima toplinsku vodljivost sedam puta veću od zraka, ubrzava zagrijavanje ali i hlađenje u peći. Međutim, gubitci topline u peći su veći s vodikom nego kada se koriste neki teži, manje vodljivi plinovi.

Sinteriranje u atmosferi vodika je postupak sinteriranja u tekućoj fazi, gdje se kao atmosfera u peći za sinteriranje koristi vodik. On pri atmosferskom tlaku stvara reducirajuću okolinu omogućujući pritom ispravan potencijal za reakcije oksidacije i pougljičenja kako bi se održala termodinamička ravnoteža. Vodik se obično koristi pri redukciji oksida željeza, molibdena, volframa, kobalta, nikla, 18/8 nehrđajućeg čelika, pri žarenju elektrolitički dobivenih prahova željeza itd.

Dušik je inertan prema većini metala i legura, te nije zapaljiv, poput argona i helija. Oni se koriste za sinteriranje viskotaljivih i vrlo reaktivnih metala [7,8,14].

Disocirani amonijak, koji sadrži 75% vodika i 25% dušika može zamijeniti čisti vodik u mnogim primjenama. Na primjer, pri sinteriranju željeza, čelika, te bakrenih komponenata, a posebice za sinteriranje na visokim temperaturama željeznih dijelova koji sadrže oksidotvorne elemente koji se ne mogu reducirati u drugim atmosferama. Njegovom upotrebom troškovi se mogu smanjiti za trećinu.

Do nedavno, atmosfere koje su se najviše primjenjivale, prvenstveno zbog niske cijene, proizvodile su se djelomičnim izgaranjem ugljikovodika. Variranjem omjera zrak/plin mogu se postići različite kombinacije. Ugljikovodični plinovi, poput metana, butana ili propana, nakon reakcije s određenom količinom zraka, mogu sadržavati do 45% vodika, nešto ugljičnog monoksida i ugljičnog dioksida, te dušik. Zbog endotermne prirode ove reakcije, potrebno je dovesti toplinu izvana, te se iz tog razloga nastala atmosfera naziva endoplin. Ako ugljikovodik sagorjeva s količinom vodika koja nije dovoljna za potpuno sagorjevanje, nastala atmosfera može sadržavati 5% ili manje vodika, te nastaje veliki udio dušika. Ova reakcija je egzotermna, pa se atmosfera naziva egzoplin. To je najjeftinija dostupna atmosfera, ali je njen reducirajući potencijal nizak, te je stoga uklanjanje oksida iz kompakta manje učinkovito, a to može rezultirati manjim sinteriranim čvrstoćama [43].

Sinteriranje u vakuumu je postupak sinteriranja u prisustvu tekuće faze gdje se kao atmosfera koristi vakuum ili vrlo niski tlakovi, raspona 1,3 - 133 Pa. Vakuumsko sinteriranje u odnosu na sinteriranje u atmosferi vodika ima niz prednosti. Na primjer:

- manji je potencijal oksidacije,

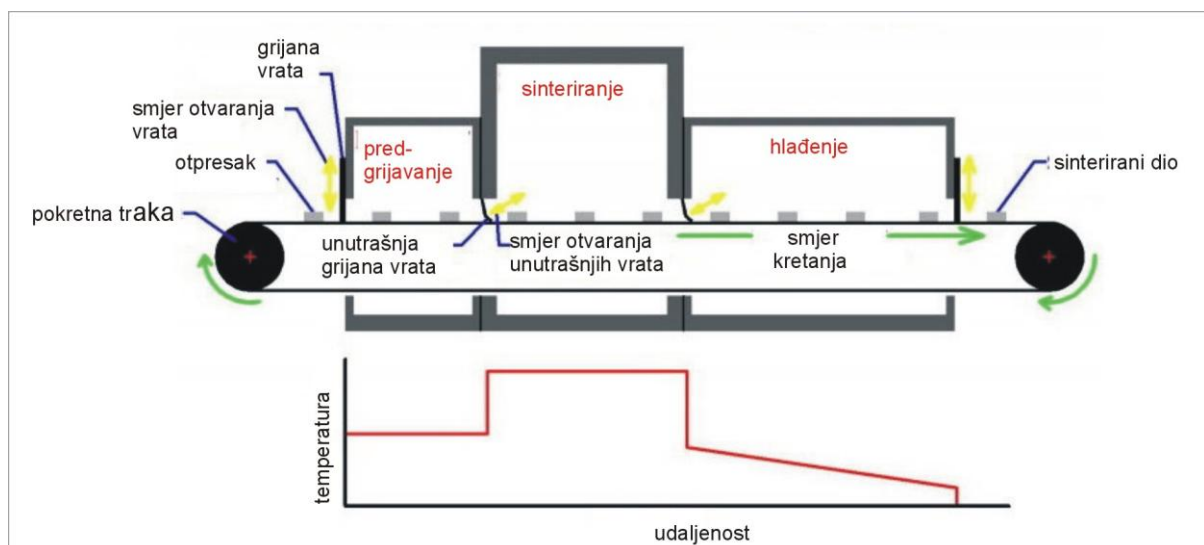
- bolja je fleksibilnost i kontrola temperaturnog ciklusa,
- niži su troškovi rada,
- moguć je serijski postupak,
- bolja je kvaliteta konačnog proizvoda,
- eliminira se efekt kože.

Nedostatak ovog postupka je visoka cijena koja proizlazi iz visoke cijene električne energije potrebne za osiguravanje vakuuma te ulja za odgovarajuće pumpe. Pored toga, zbog niske produktivnosti proces je teško učiniti kontinuiranim i automatiziranim. Ipak, za određene posebne primjene, kao što su sinteriranje brzoreznih i visokolegiranih čelika, tvrdih metala i legura titana, vakuumsko sinteriranje je postalo standard.

Sinteriranje u vakuumu koristi se u proizvodnji reznih alata, jer se ovim postupkom postiže bolja kvaliteta površine i reznih rubova. Stupanj poroziteta je niži, jer je kisik u potpunosti uklonjen. Tijekom sinteriranja zaostali kisik reagira s ugljikom iz karbida pri čemu nastaje ugljični monoksid [14,35,43].

5.5. Peći za sinteriranje

Peći za sinteriranje klasificiraju se kao komorne („batch-type“) ili protočne peći. Prvi tip peći se koristi za sinteriranje u zaštitnoj atmosferi manjih količina odnosno kada proizvodnja nije isplativa za instaliranje kontinuiranih peći. Međutim, većina peći za sinteriranje se koristi za masovnu proizvodnju i kontinuiranog su tipa (slika 5.9), gdje se kompakt kontinuirano kreće kroz tri zone u peći [14].



Slika 5.9. Protočna peć za sinteriranje [50]

Najčešće se za sinteriranje koriste električne prolazne peći. U tom se slučaju otpresci složeni u ladice ulaze u peć na jednoj strani, prolaze kroz nju i vade se na drugoj strani kao sinterirani. Na izlazu iz peći sinterirani komadi se hlade u komori za hlađenje. Zaštitna atmosfera koja sprječava oksidaciju je najčešće redukcijska, ili se sinteriranje provodi 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. Za posebne namjene na još višim temperaturama, mogu se upotrijebiti elementi od molibdena i volframa. Međutim, u tom se slučaju mogu javiti problemi vezani za nastanka

molibdenovih oksida, stoga se u ovim pećima mora primijeniti atmosfera sa čistim vodikom [43,51].

U upotrebi su i vakuumske peći, koje su općenito komorne, ali se razvijaju i protočne. Treba spomenuti da komorne peći omogućavaju bolju kontrolu ciklusa sinteriranja od protočnih peći.

Konvencionalne peći za sinteriranje mogu se podijeliti na tri zone:

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

U ulaznoj zoni otpresak se sporo zagrijava do temperature od 450 °C. Mala brzina zagrijavanja je neophodna, jer se na taj način izbjegavaju prekomjerni tlakovi unutar kompakta i moguća ekspanzija te lom. Glavna zadaća ove zone je isparavanje i eliminacija umiješanog lubrikanta. Ova zona mora biti dovoljno duga da se lubrikant može u potpunosti ukloniti prije nego kompakt uđe u visokotemperaturnu zonu. Metal i ugljik nakon raspada ugljikovodika koji nastaju isparavanjem lubrikanta, mogu se taložiti na grijačim elementima u peći i uzrokovati prijevremene kvarove. Ovakve naslage na zidovima visokotemperaturne i zone za hlađenje rezultiraju slabim prijenosom topline. S druge strane, može doći i do neželjenih kemijskih reakcija.

U visokotemperaturnoj zoni se u stvari odvija sinteriranje kompakata. Ova zona mora biti odgovarajuće zagrijavana tako da se postigne željena temperatura i dovoljno duga tako da se u potrebnom vremenu na određenoj temperaturi postignu tražena konačna svojstva sinteriranih dijelova. Ova i ulazna zona su skoro jednako duge. Budući je tijekom sinteriranja neophodna reducirajuća atmosfera koristi se prigušnica za plin. Međutim, zagrijavanje kroz prigušnicu je manje učinkovito od zagrijavanja grijačim elementima koji su izloženi atmosferi u komori peći.

Zona hlađenja se sastoji od kratkih izoliranih dijelova i relativno dugih dijelova koji se hlade vodom, kako bi se komad prije izlaska iz peći ohladio. U prvom slučaju, komadi se sporo hlade sa visoke temperature sinteriranja kako bi se izbjegao toplinski šok u samom komadu ali i peći. Drugi dio zone osigurava hlađenje na dovoljno nisku temperaturu da bi se spriječila oksidacija materijala pri izlaganju zraku. Budući je brzina hlađenja mala u niskotemperaturnom području, u zoni hlađenja odnosno u komori za hlađenje koriste se ventilatori koji cirkulacijom atmosfere pomažu hlađenju. Međutim, treba paziti da se uslijed ventiliranja zrak ne usisa u komoru za hlađenje kada se otvore vrata. U komori za hlađenje je poželjna automatska kontrola temperature vode da ona ne bi bila preugrijana ili previše ohlađena. Ako je temperatura niža od rosišta atmosfere, voda se kondenzira na zidovima komore i dijelovi mogu oksidirati. Stoga se provodi automatska kontrola toka vode [6].

5.6. Postupci postizanja teorijske gustoće

Postupci kojima se postižu teorijske gustoće uključuju:

- kovanje praha (*engl. powder forging, PF*),
- injekcijsko prešanje praha (*engl. metal injection moulding, MIM*),
- vruće izostatsko prešanje (*engl. hot isostatic pressing, HIP*),
- sinteriranje + vruće izostatsko prešanje (*engl. sinter HIP*),
- vruće prešanje (*engl. hot pressing, HP*),
- kompaktiranje valjanjem (*engl. roll compaction*),

- ekstrudiranje (*engl. extrusion*) [3,8].

Razlog primjene ovih postupaka je eliminacija poroziteta, koja se zahtijeva za pojedina područja primjene, kao i za primjene pri većim opterećenjima gdje su pore koncentratori naprezanja. Većinu postupaka karakterizira istovremena primjena topline i tlaka. Postupci se primjenjuju za dobivanje sljedećih skupina materijala:

- strukturna keramika,
- visokotemperaturni kompoziti,
- dijamantni alati,
- alatni čelici,
- tvrdi metali,
- Ni-superlegure,
- korozijski postojane legure,
- proizvodi od niskougljičnih čelika.

U svrhu postizanja boljih svojstava kombiniraju se različiti postupci. Tijekom postupaka potpunog zgušnjavanja dolazi do potpune eliminacije pora trima mehanizmima:

1. Plastično tečenje - javlja se kada vrijednost naprezanja prijeđe vrijednost vlačne čvrstoće praha.

2. Puzanje - javlja se kada su vrijednost naprezanja i temperatura visoke, a brzina zgušnjavanja ovisi o brzini penjanja dislokacija.

3. Difuzija između granica zrna i kristalne rešetke - javlja se kada je difuzija visoko osjetljiva na porast temperature pri čemu ona ima najznačajniji utjecaj na brzinu zgušnjavanja [13].

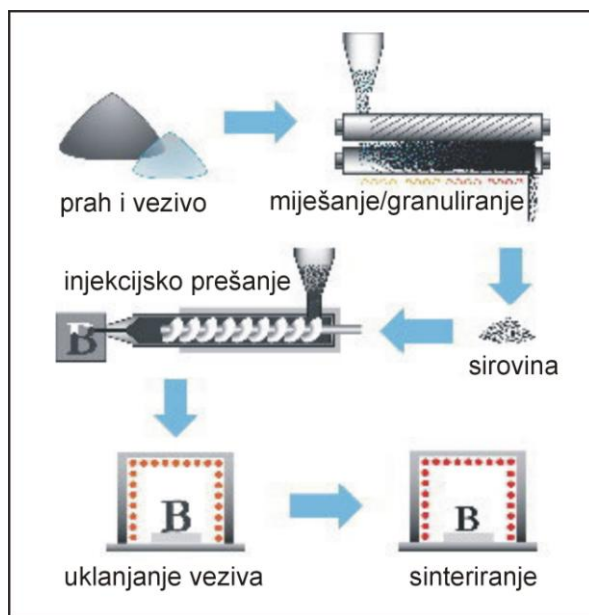
Kod kovanja praha predoblik se dobiva primjenom konvencionalnih tehnika metalurgije praha i tada je vruće formiran u zatvorenim ukovnjima kako bi se postigla dovoljna deformacija materijala koja eliminira gotovo svu poroznost. Zbog visokih troškova u razvijanju predoblika, održavanju kovačkih alata te automatizacije proizvodnih sustava postupaka kovanja praha, oni su ograničeni u komercijalnim slučajevima na velike količine proizvodnje (npr. za automobilsku industriju).

5.6.1. Injekcijsko prešanje metala

Injekcijsko prešanje metala (MIM) sjedinjuje strukturne prednosti metalnih materijala sa složenošću oblika koji se postiže injekcijskim prešanjem polimera. Mješavina praha i veziva koja se ubrizgava u kalup mora biti homogena. Prahovi za MIM su sferičnog oblika i mnogo sitniji od onih za konvencionalno sabijanje u hladnom ukovnju (MIM prah: 10 – 20 μm ; konvencionalni prahovi: 50 – 150 μm) [3].

Kod ovog postupka sjedinjene su prednosti različitih tehnologija. Od klasične metalurgije praha preuzeta je mogućnost višestrukog legiranja miješanjem i prešanjem najrazličitijih prahova kao i mogućnost proizvodnje dijelova od nelivljivih ili visokotaljivih metala i njihovih legura. Postupak počinje (slika 5.10.) predmiješanjem metalnog praha s organskim vezivom, koje je najčešće termoplastična mješavina voska, polimera, ulja i maziva. Nakon miješanja i granuliranja smjesa se ubrizgava u kalup. Nakon prešanja vezivo se uklanja otapanjem i/ili zagrijavanjem. Završni korak je sinteriranje. Tipični prah koji se koristi u ovom postupku je okruglastog oblika, a veličina čestica (10 – 20 μm) je manja nego kod konvencionalnog prešanja (50 – 150 μm). Zbog prisustva veziva u otpresku (do 40% volumena) dolazi do značajnog smanjenja dimenzija sinteriranjem (do 20 % linearno). Ovim

postupkom proizvode se uglavnom manji, složeniji otpresci boljih eksploatacijskih svojstava u usporedbi s klasičnim kompaktiranjem, u prvom redu zbog više gustoće [46].



Slika 5.10. Postupak injekcijskog prešanje metala [52]

Kad je otpresak izbačen iz kalupa, vezivni materijal se uklanja ili otapanjem i ekstrakcijom ili/i toplinskim procesom, a zatim se otpresak sinterira. Uslijed velike količine veziva u početnom materijalu (do 40 % volumena), otpresak dobiven postupkom injekcijskog prešanja je podvrgnut velikom smanjenju volumena (čak do 20 % linearnog skupljanja) tijekom sinteriranja. Dimenzijske tolerancije stoga nisu tako dobre kao kod konvencionalnih postupaka sabijanja u ukovnju.

Nedostatci postupka injekcijskog prešanja su:

- postupak je ograničen na relativno male proizvode vrlo složenog oblika za srednje do velike količine,
- skuplji je od konvencionalnih postupaka,
- problem je izbor vezivnog sredstva [3].

Postupkom injekcijskog prešanja mogu se u odgovarajućem obliku praha proizvesti gotovo svi proizvodi od metala i njihovih legura. Primjer su čelici (niskolegirani, nehrđajući, brzorezni), legure na bazi bakra, superlegure nikla i kobalta, titan, intermetalni spojevi, magnetilne legure, metali s visokim talištem, tvrdi metali. Izuzetak su aluminij i magnezij, zbog toga što oksidni film koji je uvijek prisutan na površini čestica praha usporava sinteriranje. Kao što je već ranije navedeno, vrlo je važna veličina čestica te njena raspodjela. Naime, poznato je da se finije čestice (manjeg promjera) lakše sinteriraju od velikih. Zbog toga je za injekcijsko prešanje potrebno odabrati finije čestice s odgovarajućom raspodjelom veličine kako bi se postigla velika gustoća slaganja i niski troškovi. Nadalje, čestice moraju biti:

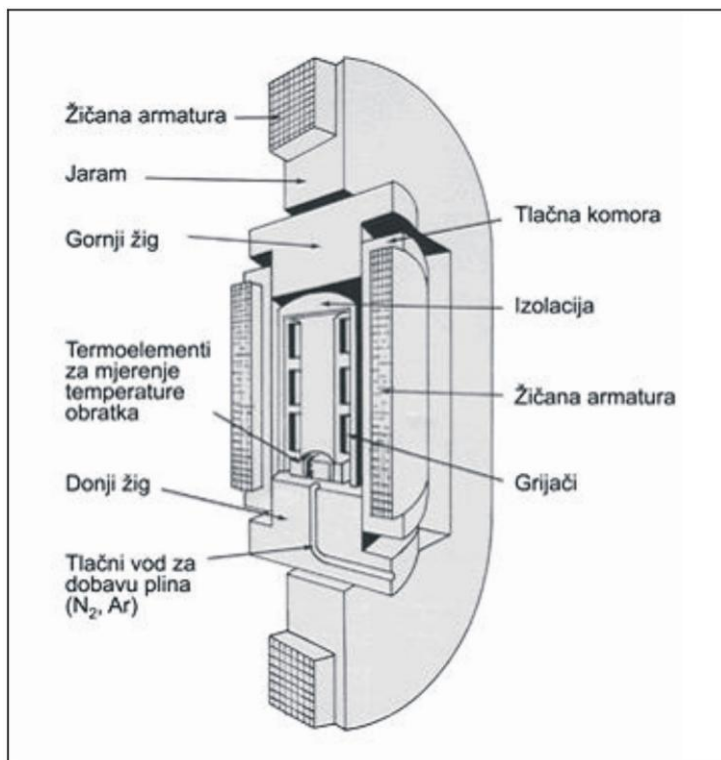
- sferičnog oblika, s dovoljnim međučestičnim trenjem da bi se izbjegla distorzija nakon uklanjanja veziva,
- malog prosječnog radijusa kako bi se osiguralo brže sinteriranje,
- guste bez unutarnjih šupljina.

Veziva koja se upotrebljavaju u ovom postupku su kritični čimbenik za uspješnu proizvodnju komponenata injekcijskim prešanjem. Danas se u ovom postupku koriste veziva

koja se mogu podijeliti u tri skupine: a to su: termoplastična, poliacetalna i želatinozna veziva [52].

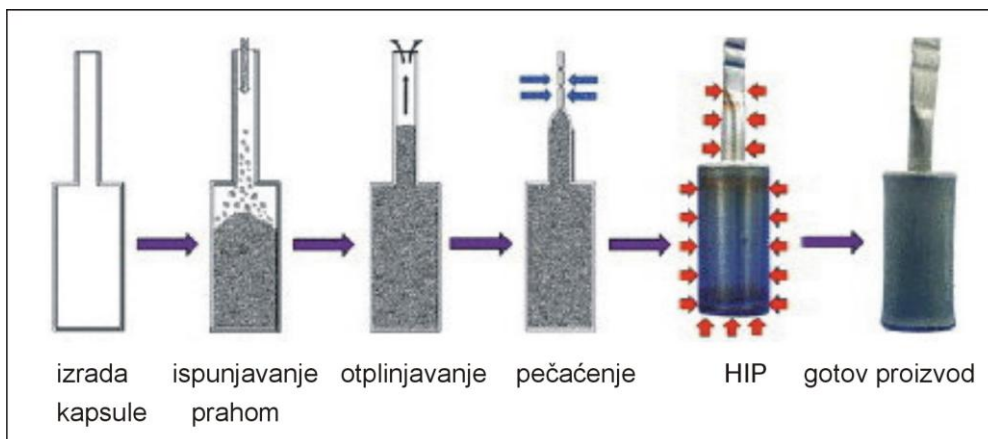
5.6.2. Vruće izostatsko prešanje

Vruće izostatsko prešanje (HIP) spada u postupke koji objedinjuju postupke kompaktiranja i sinteriranja u jednom koraku za razliku od klasičnog postupka (slika 5.11.). Pripada tzv. postupcima za postizanje teorijske ili pune gustoće (*engl. full-density processes*), jer je njime moguće postići teorijsku gustoću.



Slika 5.11. Vruće izostatsko prešanje [46,53]

To je postupak je primjene izostatskog tlaka na komad pri povišenoj temperaturi u posebno konstruiranom spremniku (kapsuli), koji se izrađuje se od materijala deformabilnog kod radne temperature. Najčešće su to različite vrste čelika, a odabir ovisi o maksimalnoj temperaturi. Spremnik se prije same HIP konsolidacije zagrijava pod vakuumom zbog otplinjavanja, te zabrtvljuje. Tijekom procesa kontroliraju se temperatura, tlak i vrijeme. Tlak se primjenjuje pomoću inertnog plina (argon, helij ili dušik) iz svih smjerova jednako. Povišena temperatura prilikom procesa kreće se u rasponu od 480 °C za legure aluminija pa sve do 1700 °C za prahove volframa. Postupak se najviše primjenjuje za čelike i Ni-legure, koji se prešaju pri temperaturama između 1100 i 1205 °C. Tlak se kreće u rasponu 20 - 300 MPa, a najčešće iznosi 100 MPa. Postupak omogućuje zgušnjavanje u čvrstoj fazi, a sastoji se od nekoliko karakterističnih faza prikazanih na slici 5.12. [8,46,54].

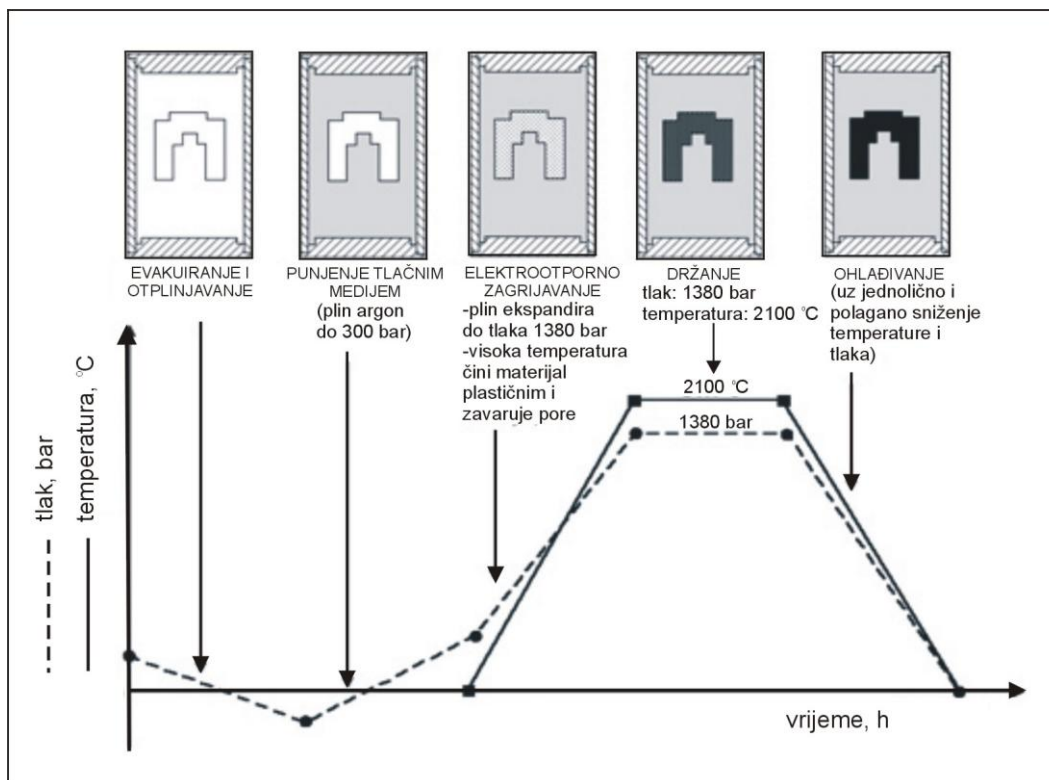


Slika 5.12. Shematski prikaz karakterističnih faza HIP- postupka [9]

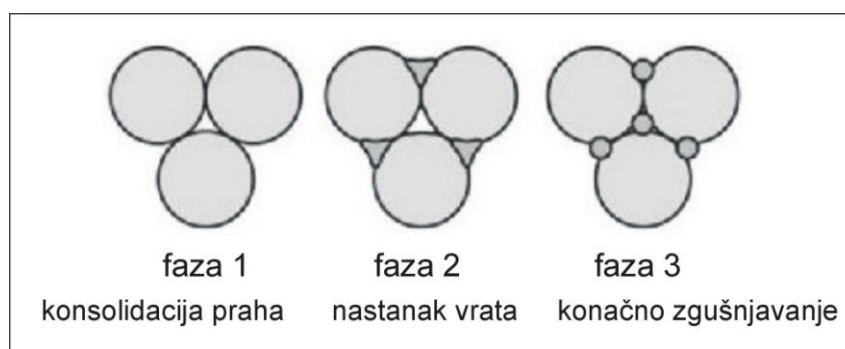
Na početku postupka izrađuje se kapsula u koju se zatvaraju čestice praha. Nakon što se ispunji prahom, kapsula se otplinjava kako bi se otklonili nepostojani spojevi i zatvara se. Spremnik se zatvara i uklanja se zaostali zrak koji je ostao u spremniku. U spremnik se pušta medij, tj. plin argona, a kompresor se koristi kako bi se postigao željeni tlak. Nakon toga pali se peć te se temperatura i tlak postavljaju na željene vrijednosti. Trajanje postupka može iznositi do 6 sati, ovisno o materijalu i veličini radnog komada. Nakon završetka procesa peć se hladi, komora se otplinjava i gotovi se proizvodi vade iz peći. Nakon završetka ciklusa spremnik se skida s otpreska.

Postupak vrućeg izostatskog prešanja shematski je prikazan na slici 5.13. Zbog ekonomičnosti odnosno uslijed vrlo niske proizvodnosti, skupe opreme i jedinstvenih zahtjeva na obradu HIP se provodi samo na skupim materijalima (npr. superlegure, titan, aluminij, tvrdi metalni kompoziti) za izradke najviše kvalitete koji se po mehaničkim svojstvima izjednačuju ili čak premašuju lijevane ili gnječene izvedbe. Postupak vrućeg izostatskog prešanja (HIP) ima najmanje ograničenja na geometrijski oblik proizvoda. Postupak zahtjeva vrlo čiste prahove koji su uglavnom sferičnog oblika. Budući da se ovim postupkom dobivaju dijelovi gotovo konačnih dimenzija, ostvaruju se vrlo velike uštede na troškovima obrade i samom materijalu. Pored toga, postiže se izvanredna je kvaliteta površine dijelova [3,35,46].

U HIP-postupku najčešće se koristi sferičan prah različite veličine čestica. Postignuta gustoća kompaktiranja takvog praha bit će znatno bolja u usporedbi s česticama praha iregularnog oblika i/ili jednolične veličine zrna čestica. Međutim, čak i u slučaju idealne raspodjele čestica praha, ostat će praznina s obzirom na sfernu morfologiju praha, kao i mogućnost pojave šupljih čestica nastalih tijekom faze dobivanja. Konsolidacija praha i eliminacija pora tijekom HIP-postupka odvijaju se u tri faze prikazane na slici 5.14. [35].

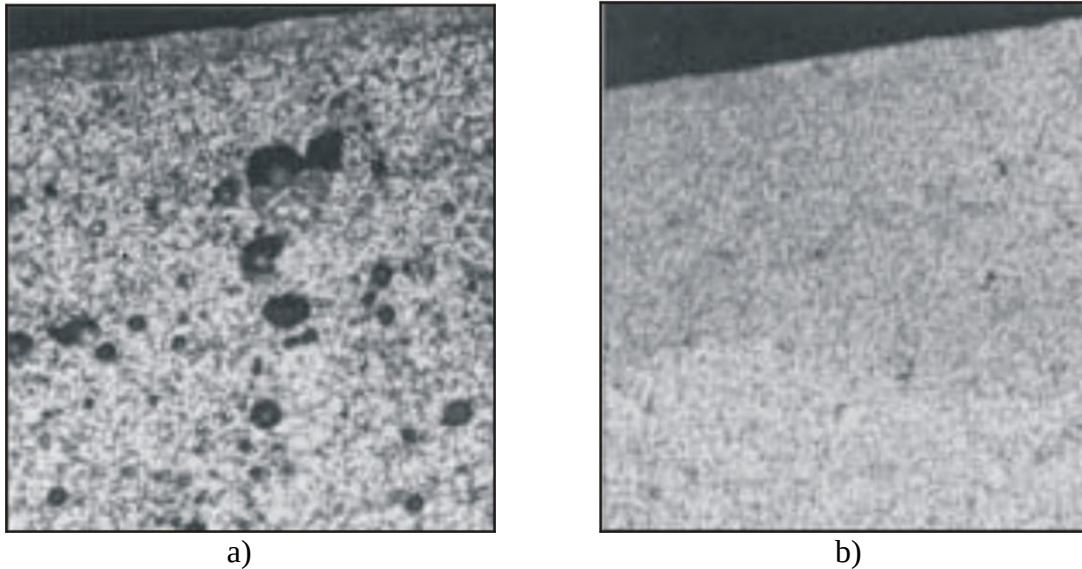


Slika 5.13. Shematski prikaz postupka vrućeg izostatskog prešanja praha [46]



Slika 5.14. Faze tijekom HIP-postupka [35]

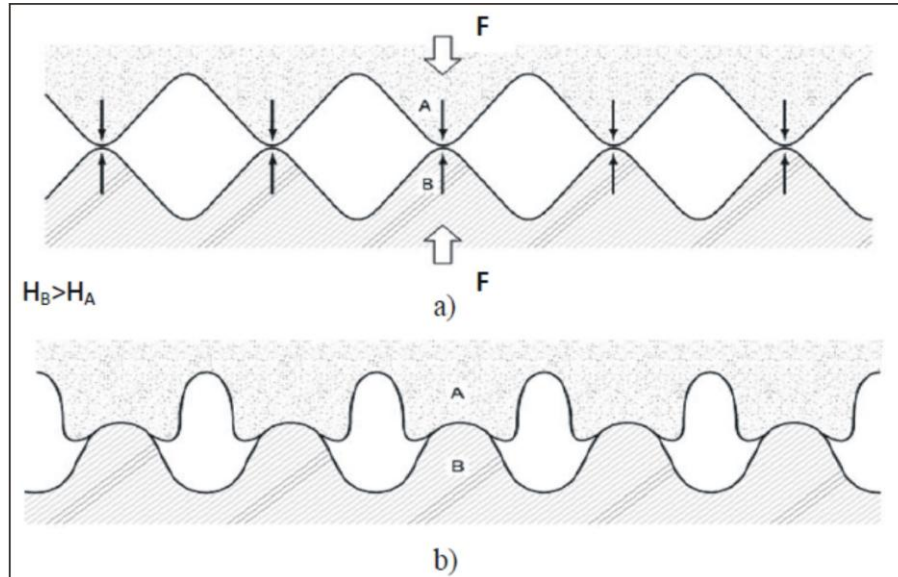
Tijekom prve faze, faze konsolidacije, između čestica praha nema kohezije i čestice praha mogu se slobodno pomicati bez deformacija istih. Pomicanjem čestica praha dolazi do preraspodjele čestica i pojave makroskopskih deformacija. U trenutku kada se postigne određena gustoća, dolazi do stvaranja vrata na mjestima kontakta između čestica. U tom trenutku čestice praha počinju se povezivati, ali porozitet je još prisutan. Tijekom posljednje faze, faze konačnog zgušnjavanja, materijal je krut i sadrži izolirane pore povezane granicama zrna. U danim uvjetima temperature i tlaka unutarne pore i nepravilnosti se raspadaju te se javlja difuzijsko povezivanje na granicama zrna. Smatra se da prilikom HIP-procesa naprezanje uzrokovano tlakom pri određenoj temperaturi prelazi vrijednost vlačne čvrstoće materijala. Plastično tečenje javlja se na mikroskopskoj razini, što uzrokuje nastanak izoliranih pora koje se netom raspadaju, omogućujući pritom kontakt između dviju površina. Navedeno omogućuje povezivanje na mjestima dodira difuzijom atoma u oba smjera. Posljedica plastične deformacije praha je eliminacija poroziteta i postizanje 100 %-tne teoretske gustoće gotovoga komada (slika 5.15.).



Slika 5.15. Uklanjanje poroznosti odljevka od legure GD ZnAl 4 postupkom vrućeg izostatskog prešanja

- a) mikrostruktura u lijevanom stanju s poroznostima
b) mikrostruktura nakon primjene HIP postupka – uklonjena poroznost [46]

Nastanak pora posljedica je hrapavosti površine (slika 5.16.a). Pore nastale na prijelaznoj površini sferoidizirat će kao posljedica površinske energije, ovisno o nekompatibilnosti fizikalnih i mehaničkih svojstava materijala u dodiru (slika 5.16.b) [8].



Slika 5.16. Područje dodira materijala određene hrapavosti površine
a) prije plastične deformacije b) nakon plastične deformacije [8]

Prednosti HIP postupka su:

- postizanje se teorijske gustoće,
- eliminiranje poroziteta,
- mogućnost proizvodnje gotovih oblika,
- poboljšana mehanička i tehnološka svojstva,

- produljen vijek trajanja proizvoda,
- homogena mikrostruktura male veličine zrna,
- izotropna fizikalna i mehanička svojstva,
- moguća proizvodnja dijelova mase od 500 g do 30 t,
- povećana iskoristivost materijala,

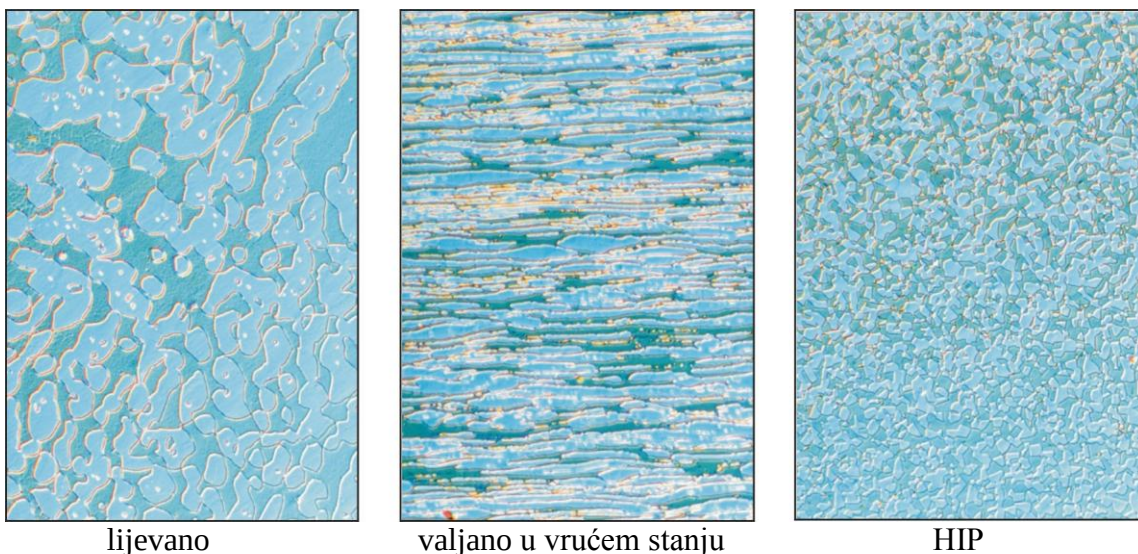
a nedostaci:

- mali zarez na površini zbog konsolidacije hidrostatskim naprezanjem,
- visoki troškovi održavanja,
- visoki troškovi rada,
- poteškoće pri istovremenom postizanju i održanju visokog tlaka i temperature,
- ponekad se zahtijeva naknadna obrada gotovog komada [8,54].

HIP postupak se primjenjuje za:

- zgušnjavanje odljevaka, odnosno zgušnjavanje,
- pomlađivanje (*engl. rejuvenation*) dijelova koji su u radu bili izloženi puzanju,
- difuzijsko spajanje različitih metala, metala i keramike, te različitih keramičkih materijala [52].

Rezni alati i alati za štancanje proizvedeni HIP postupkom posjeduju visoku žilavost, otpornost na opterećenja i veliku točnost održavanja dimenzija, što je posljedica vrlo fine i jednolike strukture (slika 5.17.).



Slika 5.17. Usporedba mikrostruktura dobivenih različitim postupcima [54]

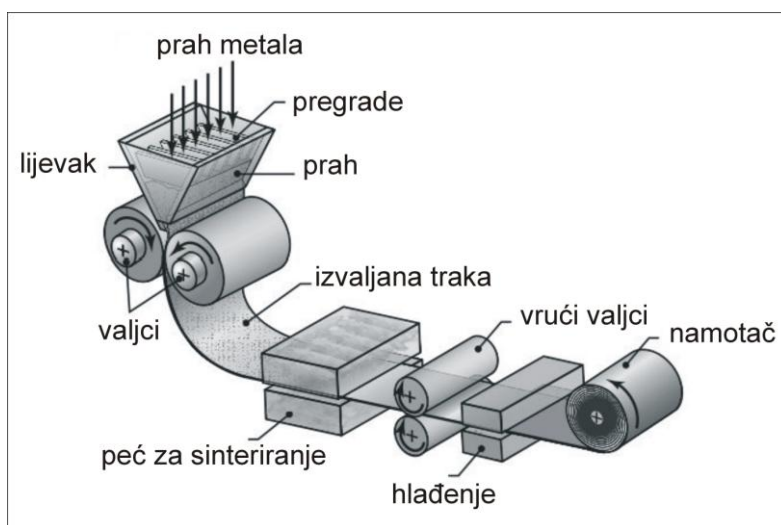
Eliminiranjem poroznosti i drugih grešaka kod gotovih proizvoda za primjenu u uvjetima visokih opterećenja koji su proizvedeni HIP postupkom postižu se svojstva usporediva s onima otkovaka (slika 5.18.) [3].



Slika 5.18. Vruće izostatski prešani odljevci [3]

5.6.3. Kompaktiranje valjanjem

Kompaktiranje valjanjem je postupak postizanja pune gustoće koji se primjenjuje kada deformacijske karakteristike osnovnog praha zahtijevaju visoke temperature kako bi se postiglo plastično tečenje i odgovarajuća konsolidacija. Ovim postupkom, koji se najčešće provodi u hladnom stanju, mogu se proizvesti duge trake ili limovi. Prah se kompaktira u oblik lima ili trake prolazeći kroz valjke te odlazi u peć na sinteriranje (slika 5.19.).



Slika 5.19. Kompaktiranje valjanjem [5,53]

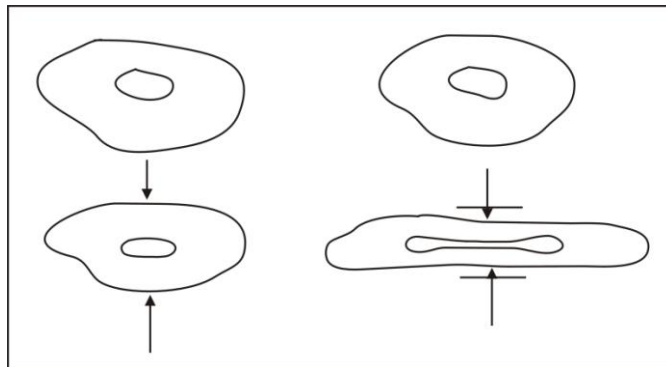
Nakon toga lim se često ponovo valja te sinterira po drugi put. Daljna obrada ovisi o traženim svojstvima te upotrebi. Ovim postupkom postižu se gustoće 60 – 90 % teorijske gustoće materijala koji se kompaktira. Efikasnost postupka se može povećati primjenom veće sile pri valjanju, ali i valjanja neposredno nakon procesa sinteriranja (gustoća proizvoda je tada 99,8 % od teorijske). Glavni nedostatak kompaktiranja valjanjem je nemogućnost dobivanja različitih oblika. Pored toga, može doći do proklizavanja i loma materijala koji se valja. Postupak se koristi za izradu mekih magnetnih legura, trake od prahova željeza, bakra, aluminija, nikla, nehrđajućeg čelika [2,9,38,50].

5.6.4. Kovanje praha

Kovanje praha može se klasificirati kao konvencionalno kovanje praha i preoblikovanje kovanjem praha. Konvencionalno kovanje se primjenjuje za kompaktiranje rastresitih prahova koji se sastoje od „konzerviranih“ prahova u metalnim kontejnerima. Nakon kovanja materijal se uklanja (vadi) kemijskim ili mehaničkim sredstvima. Rezultirajući kompakt može imati vrlo visoku gustoću, te ako je prah zagrijavan prije kovanja, sinteriranje nije potrebno. Preoblikovanje kovanjem praha predstavlja kombinaciju metalurgije praha i kovanja, a razlikuju se dvije vrste:

- kompresija predoblika s poprečnim presjekom vrlo sličnim konačnom proizvodu; još se naziva vruće potiskivanje,
- kompresija predoblika relativno jednostavnog oblika u komad potpuno različitog oblika; ovaj postupak je sličan „pravom“ kovanju.

Prvi postupak uključuje zgušnjavanje s malo ili nimalo lateralnog toka, dok se tijekom drugog postupka istovremeno postiže zgušnjavanje i promjena oblika kroz veliki stupanj plastične deformacije i lateralnog toka. Kod „pravog“ kovanja uslijed lateralnog toka pore se izlažu kombinaciji okomitog djelovanja tlaka i smicajnog naprezanja (slika 5.20). Ovo smicajno djelovanje pomaže tlaku u zatvaranju pora, te su potrebni niži tlakovi za zgušnjavanje materijala. Pored toga, smicajno djelovanje povećava čvrstoću veza između suprotnih strana kolabiranih pora, što poboljšava čvrstoću metalurške strukture. Lateralni tok tijekom kovanja uključuje period deformacije u kojem su proširene vertikalne površine slobodne, te se mogu javiti vlačna naprezanja, što rezultira lomom. Vjerojatnost nastanka loma se povećava kako se povećava količina lateralnog toka prije nego dođe do zidova kalupa. U slučaju vrućeg potiskivanja ne dolazi do loma, jer je predoblik na početku u dodiru s bočnim zidovima kalupa te ne dolazi do vlačnih naprezanja. Racionalni dizajn predoblika uključuje specifikaciju oblika i dimenzija kod kojih deformacija tijekom kovanja je dovoljna da se postigne puna gustoća i čvrsta metalurška struktura, ali manja od deformacije kod koje dolazi do loma [14].



Slika 5.20. Zatvaranje pora a) potiskivanjem i b) lateralnim tokom [14]

Postupku kovanja praha prethodi izrada otpreska konvencionalnim prešanjem u kalupu. Nakon toga slijedi toplo kovanje u zatvorenom ukovnju kako bi se dovoljnom deformacijom metala gotovo potpuno eliminirale pore. Postupak se može primijeniti za metale koji su podložni toplom kovanju. Primjena je ograničena na proizvodnju srednjih do velikih dijelova u velikim količinama (npr. automobilska industrija) [38].

Kovanje predoblika praha ima nekoliko prednosti, kao što su:

- dobivanje otpreska teorijske gustoće u vrlo kratkom vremenu,
- velika produktivnost,

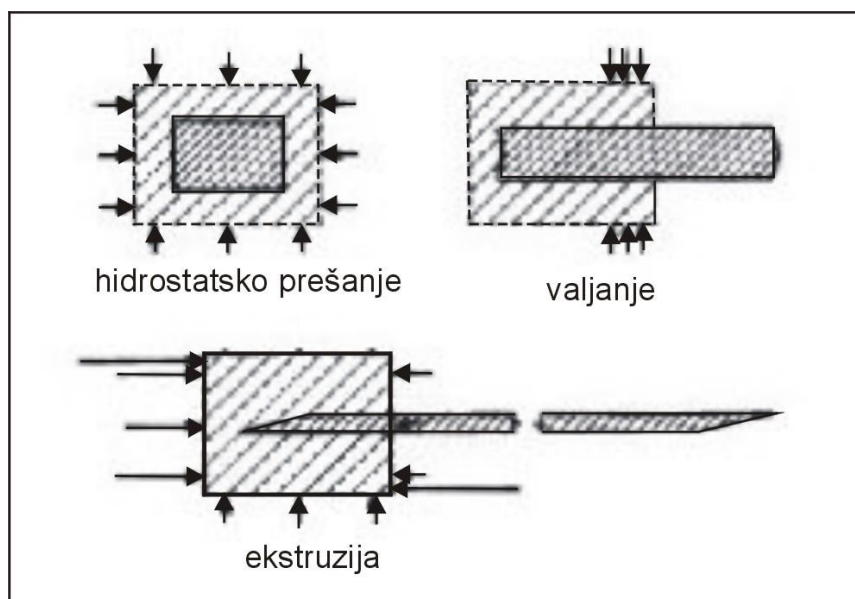
- nema otpada koji je obično povezan s konvencionalnim metodama proizvodnje,
- nema gotovo nikakve završne strojne obrade,
- mogućnost oblikovanja složenijih dijelova u jednoj operaciji,
- struktura sa slučajno orijentiranim finim zrnima,
- troškovi ovog postupka su niži nego kod konvencionalnog kovanja.

Postupak kovanja praha je pogodan za proizvodnju širokog spektra komponenata i usporediv je sa sinteriranjem u području dužih sinteriranih dijelova i s otkovcima manjih i srednjih dimenzija [2,14].

5.6.5. Ekstruzija praha

Postupak ekstruzije praha je alternativni postupak metalurgije praha koji se primjenjuje za proizvodnju dijelova s velikom omjerom duljine i promjera. Kod ovog postupka prahovi se ulažu u kontejner izrađen od metalnog lima, koji se vakuumira i zabrtvi. Nakon toga, kontejner s prahom se ekstrudira. Postupak je na posebne materijale koji nisu pogodni za konvencionalno ekstrudiranje, kao što su npr. kompoziti, titan [8,50].

Kod ekstruzije djeluju velike hidrostatske tlačne sile i uslijed jednosmjerne komponente sile dolazi do toka kompakta kroz kalup (slika 5.21.).



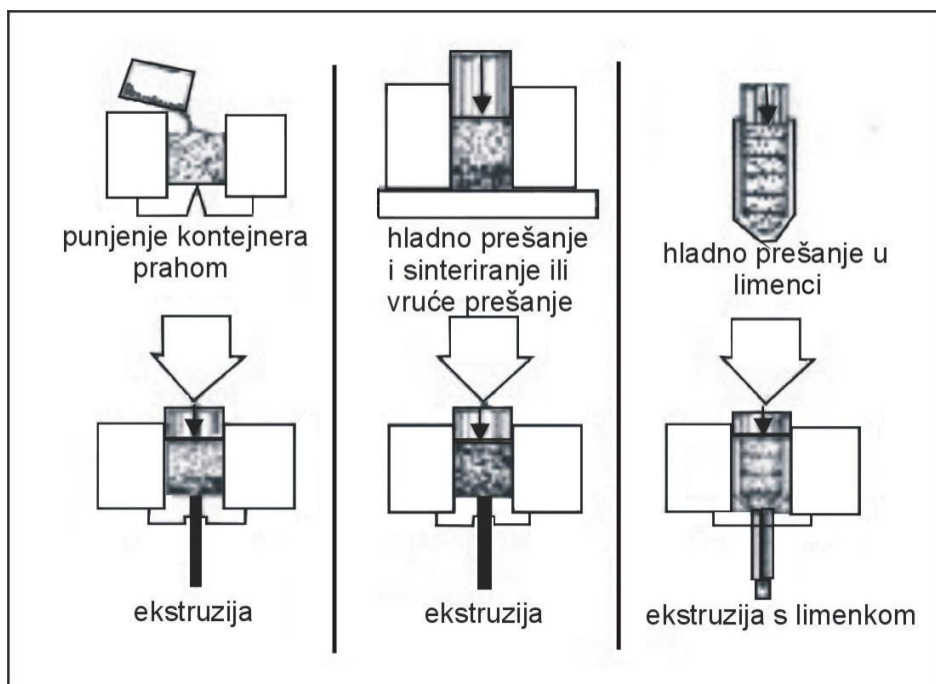
Slika 5.21. Sile i deformacija praha kod hidrostatskog prešanja, valjanja i ekstruzije [14]

Na slici 5.22. prikazane su tri osnovne metode vruće ekstruzije metalnih prahova [14].

Kod prve metode rastresit prah se ulaže u grijani kontejner za ekstruziju, te se ekstrudira izravno kroz kalup. Ova metoda se primjenjuje za ekstruziju prahova legura magnezija.

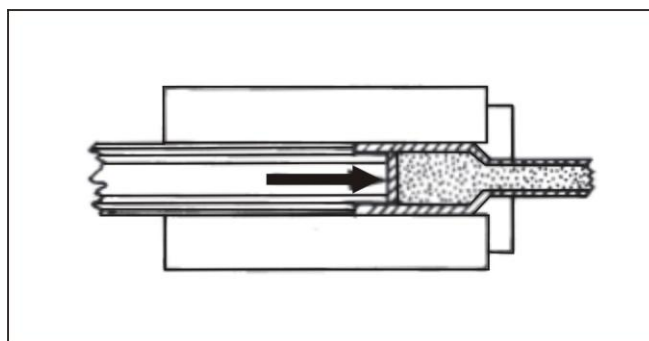
Kod druge metode, prah se hladan kompaktira, zatim preša u vrućem stanju, te tako dobiveni kompakt se ekstrudira konvencionalnom metodom. Ova se metoda koristi za ekstruziju prahova legura aluminija. Kod treće metode prahovi metala se ulažu u metalnu kapsulu ili limenku, zagrijavaju se i ekstrudiraju zajedno s njom. Kapsula se vakuumira na

sobnoj ili povišenoj temperaturi, zabrtvi se i zatim zagrijava za ekstruziju. Da bi se spriječio turbulentni tok tijekom ekstruzije, kapsula ima konusni kraj.



Slika 5.22. Tri metode vruće ekstruzije [14]

Za sprječavanje savijanja do kojeg može doći kada prah nije gusto složen u kapsuli može se koristiti penetrator, kao što je prikazano na slici 5.23.



Slika 5.23. Upotreba penetratora za sprječavanje savijanja pri ekstruziji [14]

U takvim slučajevima materijal od kojeg je izrađena limenka:

- mora imati istu krutost na temperaturi ekstruzije kao i prah koje se ekstrudira,
- ne smije reagirati s prahom,
- mora se moći ukloniti nagrivanjem ili mehaničkim struganjem.

Kapsula odnosno limenka najčešće se izrađuje iz bakra ili nisko ugljičnog čelika. Postupak vrućeg ekstrudiranja prahova u kapulama razvijen je za konsolidaciju praha berilija i prahova disperzija fisibilnog materijala u matrici cirkonija ili nehrđajućeg čelika. Koristi se za proizvodnju bešavnih cijevi iz praha nehrđajućeg čelika [14].

Karakteristike postupaka prerade praha uspoređene su u tablici 5.1. [3].

Tablica 5.1. Primjenjivost postupaka prerade praha [3]

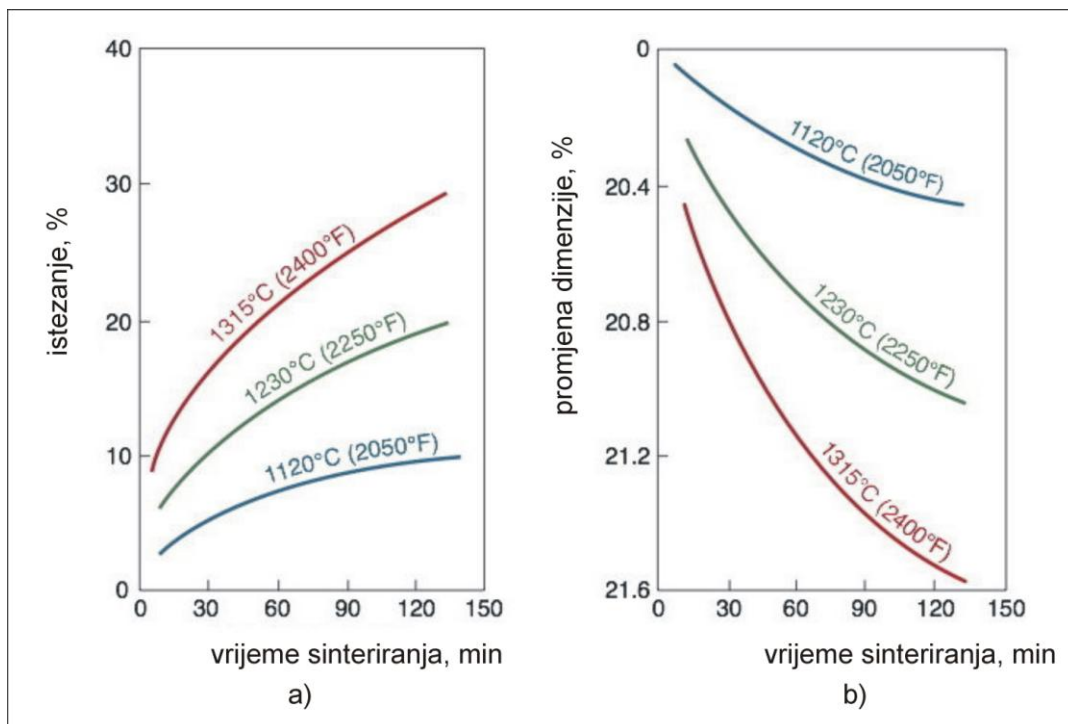
Karakteristika	Konvencionalno prešanje u kalupu	MIM	HIP	PF
Količina proizvodnje (ocjena proizvodnosti)	>5000 (A)	>500 (C)	1 – 1000 (E)	>10000 (A)
Ocjena složenosti oblika	C	A	B	C
Masa/veličina, kg (ocjena)	<0,23 (C)	<0,12 (D)	0,23 – 2250 (A)	<0,038 (B)
Dimenzijske tolerancije (ocjena)	$\pm 0,025$ (A)	$\pm 0,075$ (C)	$\pm 0,635$ (E)	$\pm 0,038$ (B)
Gustoća (ocjena)	D	B	A	A
Mehanička svojstva	~80 – 90% od kovanih	90 – 95% od kovanih	Veća nego kod kovanih	Ista kao kod kovanih
Troškovi, \$/kg (ocjena)	1,1 – 11 (A)	2,2 – 22 (C)	>220 (E)	2,2 – 11 (B)

Ocjene: A – izvrsno, B – vrlo dobro, C – dobro, D – dovoljno, E – loše

Troškovi: A – najniži, E – najviši

5.7. Utjecaj sinteriranja na svojstva

Utjecaj temperature i vremena sinteriranja na istezanje i promjenu dimenzije tijekom sinteriranja nehrđajućeg čelika 316L prikazan je na slici 5.24. [8].



Slika 5.24. Utjecaj temperature i vremena sinteriranja na a) istežanje i b) promjenu dimenzije tijekom sinteriranja nehrđajućeg čelika 316L [8]

Očito je da se postotak istežanja ovog čelika povećava s vremenom sinteriranja, te da se uspostavlja stabilnost dimenzija s vremenom sinteriranja [8].

U tablici 5.2. uspoređena su mehanička svojstva nekoliko kovanih i sinteriranih legura [5].

Tablica 5.2. Usporedba mehaničkih svojstava kovanih i sinteriranih legura [5]

Metal	Stanje	Relativna gustoća, %	Vlačna čvrstoća, MPa	Istežanje, %
Aluminij 2014-T6	Kovano	100	480	20
	sinterirano	94	330	2
Bakar	Kovano	100	235	50
	Sintrirano	89	160	8
Mjed	Kovano	100	300	65
	Sinterirano	89	255	26
Čelik 1025	Kovano	100	590	25
	Sinterirano	84	235	2
Nehrđajući čelik 303	Kovano	100	620	50
	sinterirano	82	360	2

Utjecaj različitih postupaka proizvodnje na mehanička svojstva legure titana prikazan je u tablici 5.3.

Tablica 5.3. Mehanička svojstva legure Ti-6Al-4V [5]

Postupak	Relativna gustoća, %	Vlačna čvrstoća, MPa	Istezanje, %	Smanjenje površine, %
Lijevanje	100	840	7	15
Lijevanje i kovanje	100	875	14	40
Prešanje i sinteriranje	98	786	8	14
Vruće izostatsko prešanje	>99	805	9	17
Taljenje snopom elektrona	100	910	16	-

Iz prikazane tablice vidljivo je da legura proizvedena vrućim izostatskim prešanjem (HIP postupkom) pokazuje svojstva slična onima za lijevanu i kovanu leguru. Međutim, treba spomenuti da ukoliko nisu precizno iskovani, otkovci općenito zahtijevaju dodatnu strojnu ili završnu obradu [5].

6. SINTER MATERIJALI

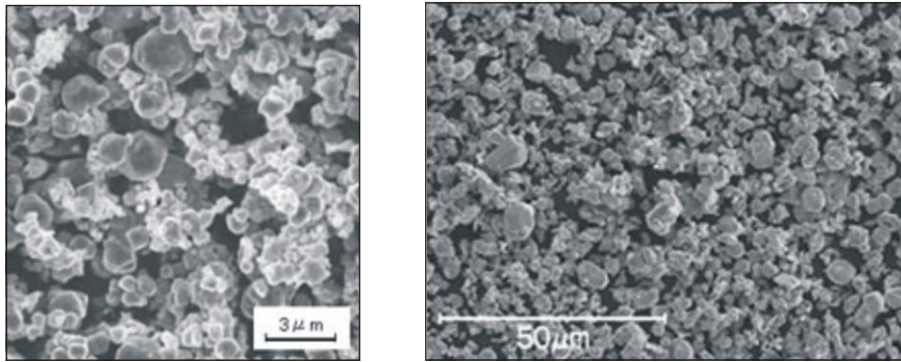
6.1. Tvrdi metali

Prvi proizvodi metalurgije praha bili su prahovi metala s visokom temperaturom taljenja, jer njihovo visoko talište nije dopuštalo proizvodnju putem taljenja. [51]

Današnja tehnika se ne može zamisliti bez metala s visokim talištem: volframa, molibdena, tantala i niobija. Njihovi se prahovi dobivaju redukcijom oksida u vodik u prema reakciji:



ili, u slučaju tantala i niobija, redukcijom soli, najčešće fluorida, s metalnim natrijem. Pored toga, prahovi ovih metala se mogu dobiti mehaničkim usitnjavanjem krhkog otpadnog materijala koji ostaje nakon naknadnih postupaka obrade. Većina polaznih prahova ima karakteristični poliedarski oblik zrna (slika 6.1.).



Slika 6.1. Prahovi volframa i molibdena [55,56]

Tvrđi metali, zajedno sa sinteriranim čelicima, predstavljaju najvažnije proizvode metalurgije praha. Sastoje se od barem jedne tvrde metalne komponente i vezivnog metala ili legure. Osnovne metalne tvrde komponente su karbidi metala IVa, Va i Via skupine periodnog sustava elemenata, najčešće su to WC i TiC. Vezivni metal je najčešće kobalt u udjelu između 3 i 25 mas.%. Tvrde metale je 1923.g. otkrio Schroter, koji je prvi proizveo WC-6%Co. Do danas, WC-Co predstavlja najveću skupinu u čitavom području tvrdog metala. Zadaća vezivnog metala je dvostruka. Prva je da osigura tekući fazu tijekom sinteriranja, što rezultira velikom brzinom zgušnjavanja i velikom konačnom gustoćom (99 – 99,7%), a druga je da razvije dvo- ili više-faznu mikrostrukturu s velikom svojom čvrstoćom i lomnom žilavošću. Posljedica dodatka vezivnog metala je značajno preuređivanje zahvaljujući kapilarnim silama i procesu otopina-reprecipitacija tijekom sinteriranja.

Tvrđi metali se mogu proizvesti jedino postupcima metalurgije praha, sinteriranjem smjese prahova odgovarajućih karbida i vezivnog metala. Temperature sinteriranja su u području između 1350 – 1500 °C. Već tijekom zagrijavanja na temperaturi iznad 700 °C dolazi do otapanja WC u Co, tako da je pri izotermičkom sinteriranju prisutna zasićena tekuća faza uslijed koje dolazi do ubrzavanja procesa zgušnjavanja. Nakon sinteriranja zaostali porozitet ne prelazi 1 %. Dobiveni materijal ima zadovoljavajuću tvrdoću i svoju čvrstoću, što predstavlja osnovna i najvažnija mehanička svojstva tvrdih metala. Za uspješnu proizvodnju tvrdih metala 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 ne otapa u tvrdoj fazi (karbidu), dok se karbidi u vezivnoj fazi otapaju u ovisnosti o temperaturi. Tijekom procesa sinteriranja dolazi do kristalizacije karbidne faze iz zasićene tekućine i uslijed težnje za minimumom površinske energije formiraju se fino izgrađeni kristali. Pri hlađenju s temperature sinteriranja najveći dio otopljenog WC u tekućoj fazi ponovo se taloži. Zaostali dio otopljenog WC u tekućoj fazi nakon očvršćavanja stabilizira kubičnu fazu kobalta do sobne temperature. Nakon hlađenja, uslijed različitih koeficijenata širenja, faza kobalta je izložena vlačnim, a karbidna faza tlačnim naprezanjima. Na taj se način smanjuje vrlo izražena krhlost karbidne faze.

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

Osnovne karakteristike tvrdih metala su:

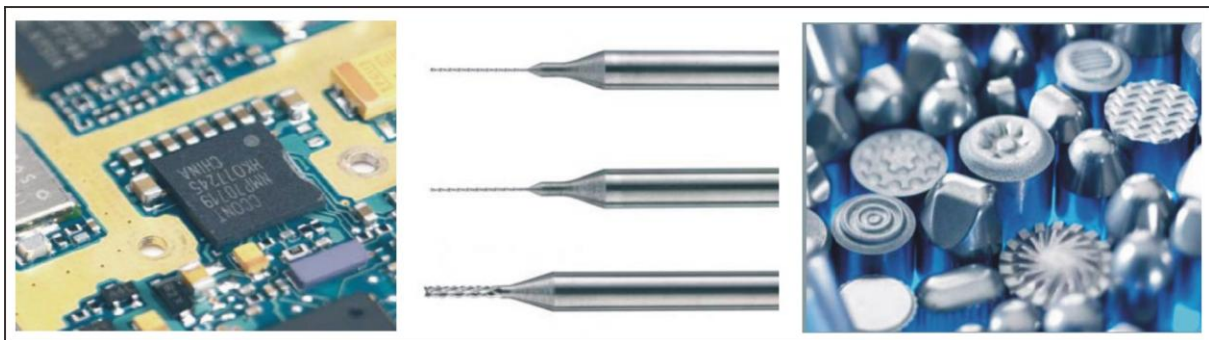
- gustoća u rasponu od 8,5 – 15,2 g/cm³,
- tvrdoća po Vickersu od 1300 – 1900,
- svoja čvrstoća od 1000 – 2000 MPa,
- tlačna čvrstoća od 4100 – 5800 MPa,
- modul elastičnosti od 450 -660 GPa,

- toplinska vodljivost od 17 – 90 W/(mK),
- koeficijent toplinskog širenja ($4,5 - 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Izvrсна toplinska vodljivost proizlazi iz metalne prirode. Čvrstoća i žilavost se značajno poboljšavaju povećanjem udjela metala, dok se nastanak pukotina usporava u prisustvu duktilne vezivne faze. Primjena tvrdog metala je vrlo široka 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,
- izvršna otpornost na koroziju
- visoka toplinska i električna vodljivost.

Upotrebljavaju se za izradu alata za rezanje, drobljenje i bušenje metala i nemetalnih materijala (plastike, drva itd.), za izradu pila, kalupa za vučenje žica, mnogih dijelova koji moraju biti otporni na trošenje itd. Međutim, više od polovine proizvodnje pripada alatima za rezanje. Zbog sve viših zahtjeva tržišta, razvoja i primjene prahova sve manje veličine zrna, kao i napretkom tehnologije i postupaka konsolidacije, područje primjene tvrdih metala svakodnevno se širi. Ultra fini i nano prahovi koriste se za proizvodnju mikroalata, posebice mikrosvrđala, za matične ploče u mini elektroničkoj opremi, kao što su pametni mobilni telefoni (slika 6.2.). Gotovo 67 % svjetske proizvodnje tvrdih metala otpada 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 [7,35,51].



Slika 6.2. Primjeri primjene tvrdih metala [13,35]

6.2. Sinter materijali na bazi željeza

Sinterirano željezo i čelici najvažniji su masovni proizvodni metalurgije praha, a pored toga dominiraju po proizvedenoj masi u tonama. Njihova svojstva znatno ovise o njihovom kemijskom sastavu, načinu proizvodnje, poroznosti i završnoj obradi. Ovisnost mehaničkih svojstava o poroznosti je najznačajnija za dinamička svojstva, te je izraženija za istezanje pri lomu nego za vlačnu čvrstoću.

Pojam sinterirano željezo koristi se za proizvode koje u osnovi ne sadrže ugljik i legirne elemente; sastavi s barem jednim od ovih elemenata naziva se sinterirani čelik. „Nelegirani“ sinterirani čelici obično sadrže, pored ugljika, 1,2 – 1,5 % bakra. Oni

predstavljaju važan dio metalurgije praha željeza (procjenjuje se na oko 65 – 75 %), jer su vrlo ekonomični. Primjenjuju se za proizvodnju npr. samopodmazujućih ležajeva (slika 6.3.). Čvrstoća niskougljičnih nelegiranih čelika ne prelazi 200 – 250 MPa, ovisno o sinteriranoj gustoći, a istezanje pri lomu je do 6 %. Ova svojstva su pogodna za mnoge primjene. Kada se sadržaj ugljika poveća na do 0,6 %, uz istezanje od 1,5 % pri gustoći od 6,9 g/cm³, čvrstoća poraste do 430 MPa. Ovi sinterirani čelici se upotrebljavaju u strojarstvu i automobilskoj industriji (slika 6.4.) [7].



Slika 6.3. Dijelovi od sinteriranog željeza [40]



Slika 6.4. Ležajevi u automobilu od niskougljičnog sinteriranog čelika [57]

Sinterirane legure na bazi željeza proizvode se jednostavnim procesima prešanja i sinteriranja pri čemu se postižu čvrstoće od 400 do 600 MPa uz izduženje od 2 – 20 %. Danas se masovno proizvode legure s bakrom, nikom i molibdenom kao legirnim elementima. U metalurgiji praha ovi legirni elementi pokazuju praktične prednosti. Naime, uslijed lake redukcije oksida bakra, nikla i molibdena proces sinteriranja se može lako provoditi na temperaturama nižim od 1150 °C. Pored toga, prisustvo bakra olakšava kontrolu dimenzija proizvoda.

Za legirane čelike najčešće se prahu željeza dodaje 1 – 10 mas.% bakra, čime se povećava čvrstoća, ali i kompenzira anizotropija skupljanja željeza. Dodatak od samo oko 2 % Cu omogućava stabilnost dimenzija sinteriranih dijelova. Međutim, veći dodatak bakra uzrokuje povećanje volumena sinteriranog komada, te se stoga dodaju i drugi elementi, npr. ugljik koji utječe na anizotropiju skupljanja. Fosfor u klasičnoj metalurgiji željeza spada u nepoželjne elemente obzirom na sklonost ka segregaciji i izdvajanju krhkih fosfida. U metalurgiji praha, formiranjem čvrste otopine, fosfor stabilizira α -Fe, pa se čelici sa sadržajem fosfora >0,55 % mogu sinterirati bez odvijanja faznih transformacija. Već brzina samodifuzije u α -Fe poboljšava prijenos materijala pri sinteriranju i omogućava odvijanje procesa na temperaturi od 1000 °C. Treba naglasiti da se sa 0,3 % fosfora dostiže ista tvrdoća željeza kao i u slučaju legiranja s 2 % bakra [2].

Legirani čelici raznoraznih sastava pokazuju puno bolja mehanička, te poput visokolegiranih čelika, poboljšana i kemijska svojstva. U metalurgiji praha se ne koriste svi legirni elementi koji se koriste u konvencionalnoj tehnologiji čelika, zbog toga što velika reaktivnost površine otežava primjenu prahova koji imaju visoki afinitet prema kisiku. Takvi su prahovi kroma, aluminija, mangana. Ovi se problemi mogu smanjiti upotrebom tzv. master legure. S druge strane, elementi koji tijekom valjanja konvencionalnih čelika u vrućem stanju uzrokuju poteškoće, poput fosfora, mogu se upotrijebiti u metalurgiji praha. Neke od ovih legura sinteriraju se na temperaturama između 1120 i 1150 °C, a druge npr. na 1250 °C. Ovo „visokotemperaturno“ sinteriranje rezultira boljom čvrstoćom, vjerojatno kao posljedicom potpunije redukcije zaostalih oksida. Međutim, treba uzeti u obzir i veće troškove. Ipak, ovo

visokotemperaturno sinteriranje se sve više primjenjuje u SAD u automobilske industriji za proizvodnju dijelova visokih performansi. Dijelovi od sinteriranih željeza i čelika uglavnom se koriste u industriji automobila i kamiona (slika 6.5.), pokrivajući 50 – 70 % svih proizvedenih dijelova, dok je u Japanu taj udio preko 80 %.



Slika 6.5. Dijelovi od sinteriranog legiranog čelika [58,59]

Feritni, martenzitni i austenitni nehrđajući čelici proizvode se metalurgijom praha u sastavima sličnim onima proizvedenim taljenjem, lijevanjem. Najčešće metalurgijom praha proizvodi čelik sastava: 18 % Cr, 12 % Ni, 2 % Mo, ostatak je Fe. Predlegirani prahovi se dobivaju atomizacijom plinom ili vodom. Zahvaljujući velikom afinitetu kroma prema kisiku, parcijalni tlak kisika u atmosferi za sinteriranje (vakuum ili vodik visoke čistoće) mora biti vrlo nizak. Sinterirani feritni i martenzitni čelici imaju povoljan omjer cijene i performansi, ali nešto manju otpornost na koroziju u nekim korozivnim medijima od austenitnih čelika. Primjenjuju se ponajviše u automobilske industriji (slika 6.6.) [7,60].



Slika 6.6. Dijelovi ispušnog sustava [60]

Brzorezni čelici sadrže 10 – 20 % Co, Cr, W, Mo i V u velikoj mjeri kao karbide (osim kobalta), ovisno o udjelu ugljika. Oni se djelomično proizvode metalurgijom praha, počevši od atomiziranih prahova. Konačni kao i polu-konačni proizvodi se dobivaju prešanjem u kalupu ili hladnim izostatskim prešanjem te sinteriranjem u vakuumu (slika 6.7.). Njihova glavna prednost je vrlo homogena raspodjela visokodispergiranih karbida, koja se ne može postići taljenjem i lijevanjem, posebice s visokim sadržajem karbida. To rezultira izotropnijim svojstvima, boljom obradivošću u usporedbi s proizvodima dobivenim konvencionalnim putem, a u nekim primjenama se produžava vijek trajanja alata. Postupci

metalurgije praha omogućavaju proizvodnju čelika s povećanim sadržajem karbida (npr. VC) u odnosu na klasične brzorezne čelike [7].



Slika 6.7. Rezni alati od brzoreznih čelika [61]

6.3. Sinter materijali na bazi bakra

Strukturni dijelovi na bazi bakra po udjelu u proizvodnji (10 %) zauzimaju mjesto odmah iza željeznih i čeličnih sinteriranih dijelova. Čisti sinterirani bakar se proizvodi u ograničenim količinama kao materijali visoke vodljivosti za posebne primjene. Dijelovi od sinterirane bronce s kontroliranim porozitetom pripadaju među najstarije proizvode metalurgije praha, koriste se kao filteri, ležajevi itd. (slika 6.8.a,b). Porozna bronca se proizvodi iz smjese prahova ili kuglica bronce (slika 6.8.c) koje sadrže 90% Cu i 10% kositra uz dodatak lubrikanta (stearinska kiselina ili cinkov stearat). Kompakt se sinterira u reducirajućoj atmosferi na temperaturi između 800 – 850 °C. Ovim postupkom proizvode se sinterirani kompakti od bronce s porozitetom 25 – 30 %, a tijekom sinteriranja dolazi do male promjene dimenzija kompakta.



Slika 6.8. a) Filteri, b) ležajevi, c) kuglice od sinterirane bronce [62,63]

Sinterirani mesinzi s 10 – 40 % Zn proizvode se uglavnom kao strojni dijelovi iz legiranih prahova dobivenih atomizacijom vodom. Tijekom sinteriranja dolazi do isparavanja cinka, a može se smanjiti održavanjem određenog tlaka para cinka unutar peći. Dijelovi od mesinga proizvode se sinteriranjem kada se zahtjevaju duktilnost i otpornost prema koroziji [7,51].

Cu-Be legure (s 1 – 2 mas.% Be) najvažnije su sinterirane legure bakra. Upotrebljavaju se u polugustom stanju ili kao materijali pune gustoće, i to najčešće za proizvodnju opruga, ležišta, zupčanika, alata koji ne iskre. Prešanjem na sobnoj temperaturi i sinteriranjem, odnosno klasičnim postupcima metalurgije praha ne mogu se postići svojstva usporediva s onima koja posjeduje materijal proizveden taljenjem i lijevanjem. Glavni problem je formiranje oksidnog filma (BeO) oko čestica koji predstavlja difuzijsku barijeru za uspješno sinteriranje. Zaostala se poroznost može eliminirati tehnikama konsolidacije na

povišenim temperaturama. Mehanička i električna svojstva sinteriranih Cu-Be legura pune gustoće potpuno su usporediva s onima koje posjeduju legure proizvedene lijevanjem. Nedostatci, poput opasnosti po zdravlje zbog toksičnosti berilija, i fazne transformacije tijekom zagrijavanja na višim temperaturama ($>875\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4,3 mas.% Be) pri čemu nastaje tekuća faza koja uzrokuje nekontroliranu deformaciju, razlozi su zbog kojih se ova legura sve više zamjenjuje novim materijalima.

Razvojem suvremenih postupaka metalurgije praha, prvenstveno tehnologija brzog očvršćavanja, skupa Cu-Be legura sve se više zamjenjuje legurom Cu-Ti. Osnovna karakteristika ojačane legure bakra s dodatkom 3 – 4 mas.% titana je visoka tvrdoća na sobnoj i povišenim temperaturama (do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), koja se postiže taloženjem čestica metastabilne β' faze. Zbog zadovoljavajućih mehaničkih i električnih svojstava ova ojačana Cu-Ti legura se upotrebljava u elektrotehnici i elektronici. Ojačane Cu-Ti legure dobivaju se sinteriranjem predlegiranih prahova, odnosno sinteriranjem smjese elementarnih prahova s veličinom čestica ispod $40\text{ }\mu\text{m}$ u temperaturnom intervalu $850 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ i vremenu od 2 – 30 min, nakon čega slijedi zakaljivanje u ulju ili vodi. Završna toplinsko-mehanička obrada može se provesti na dva načina. Prvi je da se 70 % hladno deformirana sinterirana legura zagrijava na $400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, te zatim zakaljuje u solnoj kupelji, a drugi je vruće izostatsko prešanje na temperaturama starenja. Ovako proizvedeni konačni dijelovi posjeduju više vrijednosti vlačne čvrstoće i tvrdoće u odnosu na legure dobivene taljenjem i lijevanjem.

Zadnjih godina disperzijski ojačane legure bakra pobudile su veliki interes zbog boljih mehaničkih svojstava. Naime, disperzijskim ojačavanjem zadržava se visoka čvrstoća na povišenim temperaturama, ali se i druga mehanička svojstva zadržavaju na sobnoj temperaturi nakon izlaganja visokim temperaturama. Najpoznatija disperzijski ojačana legura bakra je Cu- Al_2O_3 , koja se koristi kao elektroda za točkasto zavarivanje (slika 6.9.). Od nje se proizvode i različiti prekidači, toplinski i električni provodnici, releji itd. U komercijalnim razmjerima proizvodi se procesom unutrašnje oksidacije. U tom se procesu legura bakra i aluminija oksidira u kontroliranoj atmosferi, pri čemu se aluminij oksidira in situ i ostaje u matrici bakra. Budući se u ovom slučaju zahtijeva difuzija kisika u matrici, upotreba legure Cu-Al u obliku praha smanjuje put za difuziju kisika čime se skraćuje vrijeme potrebno za unutrašnju oksidaciju, što je povoljno i s praktičnog i s ekonomskog gledišta. Pored ovog procesa, često se disperzijski ojačane legure Cu- Al_2O_3 dobivaju procesom mehaničkog legiranja, pri čemu su čestice oksidnih disperzoida nanometarskih veličina [2].



Slika 6.9. Kapice elektroda za točkasto zavarivanje [64]

6.4. Sinterirane superlegure

Razvijeni su različiti sastavi legura na bazi nikla i kobalta otpornih na visoke temperature i oksidaciju, s različitim svojstvima. One se često nazivaju superlegure. Preduvjet za postizanje prihvatljivih svojstava je upotreba prahova s niskim sadržajem kisika (50 – 100 ppm). Naime, kisik prisutan u većoj količini može oksidirati reaktivne elemente čineći ih nedjelotvornim. Oksidni uključci mogu i promovirati nastanak pukotina pod djelovanjem mehaničkog naprezanja. Optimizacija mikrostrukture i minimizacija sadržaja kisika osnovni su koraci u proizvodnji superlegura postupcima metalurgije praha. Sinterirane legure na bazi nikla i kobalta najviše se primjenjuju u zrakoplovnoj (slika 6.10.), kemijskoj i naftnoj industriji, brodogradnji, elektronici itd. gdje nehrđajući čelici ne mogu osigurati zadovoljavajuće performanse [7,51,65].



Slika 6.10. Motor zrakoplova izrađen od sinterirane superlegure [66]

6.5. Sinter materijali na bazi lakih metala

Proizvodnja sinteriranih dijelova na bazi lakih metala, aluminijske i titanske, u znatno je manjem obimu u odnosu na proizvodnju sinteriranih čelika ili legura na bazi bakra. Međutim, zbog sve veće primjene ovih materijala u zrakoplovnoj i svemirskoj industriji, njihova proizvodnja je u stalnom porastu. Zahvaljujući suvremenim tehnikama metalurgije praha, prvenstveno različitim tehnologijama brzog očvršćavanja i konsolidaciji prahova na povišenim temperaturama, primjena ovih konstrukcijskih materijala znatno je proširena. Naime, procesom brzog očvršćavanja mehanička i strukturna svojstva ovih materijala u odnosu na svojstva klasično dobivenih legura tehnikama ingot metalurgije, značajno su poboljšana. Ova se poboljšanja odnose na vlačnu čvrstoću, duktilnost, otpornost na zamor, brzinu stvaranja pukotina i to uslijed smanjenja segregacija, eliminacije nakupina legiranih elemenata, smanjenja veličine zrna, promjene oblika zrna, veličine i raspodjele čestica sekundarne faze. Procesom brzog očvršćavanja proširuje se topljivost u čvrstom stanju, poboljšava se homogenost strukture i skraćuju se difuzijski procesi pri očvršćavanju odnosno toplinskoj obradi ovih materijala [9].

6.5.1. Sinterirane legure aluminijske

Najznačajniji efekti procesa brzog očvršćavanja pri proizvodnji legura aluminijske očituju se u:

- smanjenju veličine zrna,
- povećanju granice topljivosti u čvrstom stanju,
- dobivanju sitnih (submikronskih) čestica intermetalnih faza
- povećanju kemijske homogenosti materijala.

Različitim tehnikama raspršivanja materijala mogu se dobiti strukture s veličinom zrna i ispod 1 μm , što je nemoguće postići tehnikama ingot metalurgije. Brzim očvršćavanjem mogu se eliminirati neki nekorisni složeni mikrokonstituenti (npr. intermetalni spoj AlCuMnFe) koji se inače formiraju tijekom lijevanja.

Najpoznatije konstrukcijske legure aluminija proizvedene postupcima metalurgije praha dijele se u tri skupine:

- a) sinterirane legure aluminija male gustoće (Al-Li legure)
- b) visokočvrste sinterirane legure aluminija (Al-Zn-Mg-Cu)
- c) visokotemperaturne sinterirane legure aluminija (Al-Fe-X) [2].

Zahvaljujući stabilnom i gustom sloju Al_2O_3 na svakoj čestici praha nije moguće sinterirati kompakte praha čistog aluminija do visokih gustoća. Temperatura sinteriranja je ograničena na oko 630 °C, blizu tališta aluminija. Na toj temperaturi nema pokretljivosti atoma. Stoga se koriste legirani prahovi, uglavnom atomizirani, koji formiraju tekuću fazu koja penetrira u oksidni film. Upotreba prahova proizvedenih brzim skrućivanjem je vrlo značajna za mnoge legure, posebno one s višim vrijednostima čvrstoće. Sastavi sinteriranih legura sličnim su onima proizvednim konvencionalnom tehnologijom aluminija, poput Al-Cu-Mg, Al-Zn-Cu-Mg i druge. Njihovi prahovi su vrlo kompresibilni, a sinteriraju se u atmosferi čistog dušika ili u vakuumu, pri čemu se postižu vrijednosti vlačne čvrstoće u rasponu od 120 – 200 MPa, a nakon toplinske obrade 230 – 320 MPa. Ove se legure koriste kao strojni dijelovi. Legure vrlo visoke čvrstoće, poput Al-Li, Al-Mg-Co, Al-Fe-Co, Al-Fe-Ce, pokazuju vrijednosti vlačne čvrstoće od 450 – 600 MPa na sobnoj temperaturi, te se upotrebljavaju u zrakoplovnoj i svemirskoj industriji. Legure Al-Li(2,5-4%) s manjim količinama Zr, Cu ili Mg imaju malu gustoću (2,6 g/cm³) i veliku krutost. Trokomponentne i četverokomponentne Al-Fe legure upotrebljavaju se na visokim temperaturama, dok su ostale posebno otporne na koroziju. Dijelovi od aluminija i magnezija i njihovih legura nalaze sve veću primjenu, jer se primjenom sinteriranja postiže povećanje čvrstoće pri višim temperaturama u odnosu na lijevane proizvode [7,51].

6.5.2. Sinterirane legure titana

Titan i legure na bazi titana uglavnom se proizvode taljenjem i lijevanjem. Međutim, složeniji dijelovi, čiji konačni oblik zahtjeva mnogo strojne obrade proizvode se postupcima metalurgije praha. U tu svrhu koriste se prahovi dobiveni postupkom rotirajuće elektrode u vakuumu koji sadrže veliku količinu sferičnih čestica. Glavna prednost postupaka metalurgije praha za proizvodnju dijelova od legura na bazi titana je realna mogućnost postizanja homogenog sastava, posebno u velikim komadima kao što su npr. diskovi turbina (slika 6.11.). Pored toga, dijelovi izrađeni metalurgijom praha ne pokazuju značajnu kristalografsku teksturu ili anizotropiju oblika zrna, te su stoga izotropni s aspekta mehaničkih svojstava. Legure titana posjeduju vrlo visoki omjer čvrstoće i gustoće, što je od velikog značaja u zrakoplovnoj i svemirskoj industriji.



Slika 6.11. Dijelovi turbina od sinterirane legure titana [67]

Proizvodnja dijelova od legura titana postupcima metalurgije praha temelji se na dva različita pristupa. Naime, polazni materijali mogu biti mješavina elementarnih prahova ili već predlegirani prahovi odgovarajućeg sastava. Polazni materijal kod mješavine elementarnih prahova su sitna nepravilna zrna titana, odnosno otpad u procesu lijevanja ingota. Da bi se dobila smjesa željenog kemijskog sastava, ovim granulama se dodaju legirni elementi u obliku praha. Ovakva izmješana smjesa se preša na hladno pod tlakom od oko 400 MPa do gustoće 85 – 90% od teorijske, a zatim se provodi sinteriranje s ciljem homogenizacije i povećanja gustoće do 95 – 99,5% od teorijske. Daljnje povećanje gustoće može se postići vrućim izostatskim prešanjem (HIP postupkom). Iako je ovaj postupak ekonomičan, nedostatak su slabija mehanička svojstva uzrokovana zaostajanjem određene količine plinova klorida (NaCl i MgCl_2) u porama.

Upotrebom predlegiranih prahova u kombinaciji s konsolidacijom u toplom dobivaju se proizvodi s mehaničkim svojstvima gotovo ekvivalentnim onima kod klasično obrađenih materijala. Međutim, da bi se to ostvarilo, potrebno je uložiti veliki napor kako bi se postigla željena mikrostruktura u konačnim dijelovima, ali i osiguralo odsustvo stranih čestica koji bi mogle dovesti do pogoršanja svojstava, prvenstveno zamora. Pored toga, troškovi proizvodnje su u ovom slučaju prilično visoki, te je kod dobivanja ovakvih proizvoda neophodno prethodno napraviti preciznu tehno-ekonomsku analizu.

Danas se prahovi titana i njegovih legura zadovoljavajuće čistoće proizvode slijedećim postupcima:

- postupkom centrifugalne atomizacije,
- hidriranjem titana i razlaganjem nastalih hidrida,
- mehaničkim usitnjavanjem,
- kemijskom redukcijom.

Međutim, osnovni problem koji se javlja pri proizvodnji je veliki afinitet titana (posebno praha) prema kisiku, dušiku i vodik, čija prisutnost povećava čvrstoću materijala s jedne strane, dok s druge značajno smanjuje duktilnost.

Sferični predlegirani prahovi, npr. Ti6Al4V legure, proizvode se procesom centrifugalne atomizacije zbog velikog afiniteta titana prema kisiku i zbog toga što u tom slučaju rastaljeni metal ne dolazi u kontakt s ostalim dijelovima uređaja poput mlaznica, posude za taljenje itd.

Pri hidrid-dehidrid postupku legure titana se prevode u intermetalne spojeve metala i vodika (hidride) apsorbiranjem znatne količine vodika. Nastali spojevi uzrokuju krhkost legure, koja se zatim mehaničkim putem može usitniti do željene veličine čestica. Nakon toga, hidrirani se prah lagano zagrijava u vakuumu, pri čemu dolazi do izdvajanja vodika. Proizvedeni prah legure je nepromijenjenog sastava s nepravilnim, uglastim oblikom čestica.

Za intenziviranje procesa mljevenja i za rješavanje problema vezanih za plastičnost titana, njegovu nisku toplinsku vodljivost, razvijeni su različiti postupci mehaničkog ustinjavanja. Najviše se primjenjuje postupak mokrog mehaničkog mljevenja titana u tekućem mediju, npr. vodi, alkoholu. Obzirom na dobivanje visokoaktivnih prahova titana najperspektivnije je mehaničko usitnjavanje upotrebom različitih oligomera, npr. epoksidne smole. Ovim postupcima proizvode se prahove vrlo visoke čistoće.

Za oblikovanje prahova titana i njegovih legura razvijena su tri postupka koja omogućavaju njegovo oblikovanje u oblike bliske konačnim dimenzijama. To su:

- a) oblikovanje u metalnim kalupima s konsolidacijom u HIP uređaju,
- b) oblikovanje u keramičkim kalupima s konsolidacijom u HIP uređaju i
- c) oblikovanje u kalupu pomoću fluida.

Oblikovanje u metalnim kalupima s konsolidacijom u HIP uređaju je uobičajeni postupak dobivanja oblika bliskog konačnim dimenzijama. Metalni kalup izrađen od niskougličnog čelika s debljinom stijenke 1 mm povezan s vakuum pumpom puni se prahom koji uslijed sferičnosti i raspodjele po veličini dobro popunjava prostor. Zatim se vakuum pumpom izvlače svi plinovi iz kalupa, te se on zatvara tako da je u njemu postignut vakuum. Kalup se ulaže u HIP uređaj i određeno vrijeme se izlaže povišenoj temperaturi i tlaku pri čemu dolazi do konsolidacije praha te se dobiva kompakt bez poroznosti. Nedostatak ovog postupka je taj što se nakon svakog oblikovanja mora izraditi novi kalup, jer on često reagira s materijalom koji se oblikuje. Pored toga, ne postižu se vrlo točne dimenzije proizvoda.

Oblikovanje u keramičkim kalupima s konsolidacijom u HIP uređaju se u biti oslanja na tehnologiju mikro-lijevanja. Kombinacijom ovog procesa i HIP-a mogu se proizvoditi jeftini dijelovi od legura titana s gotovo točnim konačnim dimenzijama. Međutim, treba uzeti u obzir da se model od voska mora uvećati i za 30 % u odnosu na konsolidirani materijal, a to utječe na netočnost dimenzija konačnog proizvoda. Ovom tehnikom moguće je dobiti dijelove složene geometrije u kalupima, koji mogu biti sastavljeni iz više međusobno povezanih dijelova. Kalup se puni prahom legure titana, stavlja u metalnu posudu, a između kalupa i stijenki te posude nalazi se inertna masa koja prenosi tlak.

Kod oblikovanja pomoću fluida alat u kojem se provodi oblikovanje na visokim temperaturama u HIP uređaju postaje plastičan tako da na prah koji se oblikuje prenosi tlak i konsolidira ga. U odnosu na prethodni postupak, ovdje alati imaju puno deblje i čvršće stijenke, koje mogu izdržati vrlo jake potrese bez deformacije, a to omogućuje da se volumen alata maksimalno napuni prahom. Prednost ovog postupka je njegova ekonomičnost.

Metalurgijom praha mogu se proizvesti nove kategorije legura titana koje se ne mogu ostvariti taljenjem i lijevanjem. Primjer su legure sklone segregaciji, odnosno legure koje sa željezom, manganom i silicijem lako stvaraju eutektoidne, te legure titana disperzijski ojačane oksidima rijetkih zemalja ili sulfidima. Proizvodi od legura titana dobiveni postupcima metalurgije praha imaju mehanička svojstva ekvivalentna svojstvima kovanog i toplinski obrađenog materijala, ako su prahovi dovoljne čistoće te ako je provedena pravilna toplinska obrada [2,13].

6.6. Sinterirani keramički materijali

Postupcima metalurgije praha proizvode se i keramike. Općenito, keramički materijali su sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata spojenih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Prema kemijskom sastavu konstrukcijske keramike se dijele u dvije glavne skupine:

- a) oksidna (Al_2O_3 , ZrO_2 , Al_2TiO_5),
- b) neoksidna (SiC , Si_3N_4 , B_4N , AlN).

Zbog svojih svojstava, kao što su:

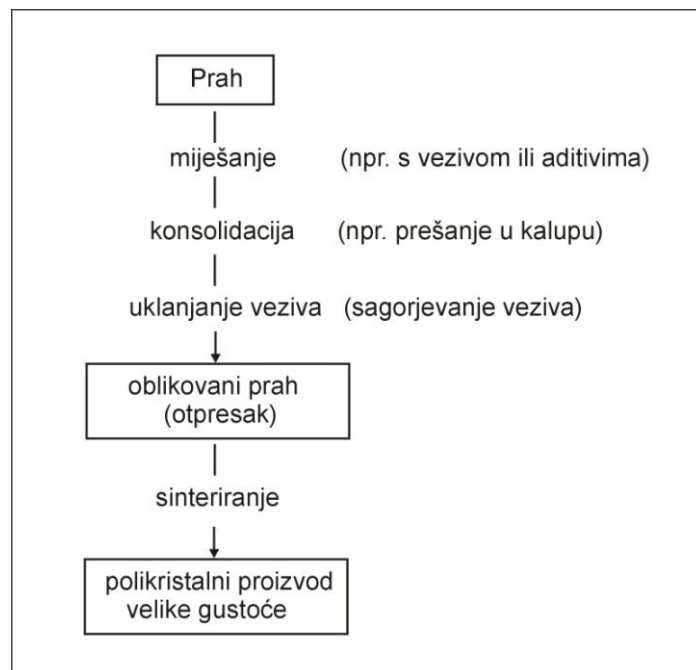
- viša tvrdoća i čvrstoća, posebice pri povišenim temperaturama,
- veća otpornost na puzanje,
- viši modul elastičnosti,
- manja toplinska i električna vodljivost (bolja izolacijska svojstva),
- velika otpornost na trošenje,
- manja gustoća,
- kemijska inertnost,
- dugoročnija i sigurnija opskrba sirovinama za proizvodnju

u odnosu na metalne materijale, keramika se primjenjuje za:

- izradu dijelova izloženih abrazivskom trošenju, koroziji i eroziji (npr. kuglični i klizni ležaji, mlaznice, brtveni prsteni, ploče, vodilice itd.),
- izradu reznih alata,
- izradu dijelova toplinskih motora i plinskih turbina.

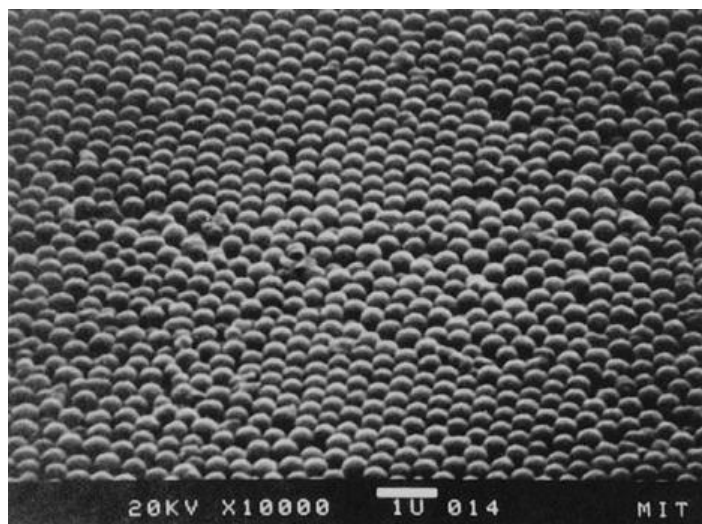
Međutim, keramike imaju i određene nedostatke, poput male žilavosti, niske vlačne čvrstoće, visokih troškova sirovina i postupaka oblikovanja [51].

Glavne metode proizvodnje keramike dijele se u tri skupine, ovisno o tome uključuju li sirovine plinovitu, tekuću ili čvrstu fazu odnosno prahove. Proizvodnja keramike iz prahova ostvaruje se dvjema metodama. Prva je taljenje nakon čega slijedi oblikovanje u željeni oblik, a druga je sinteriranje kompaktiranih prahova. Kod prve metoda željeni oblik se može postići različitim postupcima, kao što su: lijevanje, valjanje, prešanje, puhanje, brza rotacija. Za keramike koje kristaliziraju relativno lako, skrućivanje taline je praćeno brzom nukleacijom i brzim rastom kristala odnosno zrna. Nekontrolirani rast zrna je općenito ozbiljan problem koji rezultira keramikom loših svojstava, poput male čvrstoće. Drugi problem je taj što većina keramika ima visoke temperature taljenja (npr. $T_f(\text{ZrO}_2) = 2600\text{ °C}$), te je dobivanje talina vrlo teško. Iz tih razloga metoda lijevanja taline je ograničena na proizvodnju stakala. Proizvodnja keramike iz prahova, odnosno sinteriranjem, može se koristiti i za stakla i za polikristalinične keramike. Međutim, u praksi se rijetko koristi za proizvodnju stakala, jer su za njih dostupnije ekonomičnije metode proizvodnje, kao na primjer nedavno spomenuto lijevanje taline. Na slici 6.12. prikazan je tijek proizvodnje keramike iz praha. U najjednostavnijem obliku ova metoda uključuje konsolidaciju mase finih čestica odnosno praha u kompaktirani oblik te njegovo zagrijavanje na visoku temperaturu odnosno sinteriranje [68].



Slika 6.12. Tijek proizvodnje sinterirane keramike [68]

Za sintezu prahova keramike dostupne su mnoge metode. Mehaničke metode uključuju drobljenje i mljevenje čime se smanjuju početna veličina čestica, a kemijske metode obuhvaćaju kemijske reakcije u pažljivo kontroliranim uvjetima. Na slici 6.13. prikazan je primjer kemijski sintetiziranog praha koji se sastoji od sferičnih čestica približno iste veličine [68].



Slika 6.13. Jednoliko složeni submikronski prah TiO_2 proizveden konsolidacijom iz otopine [68]

Mase koje se različitim postupcima oblikuju mogu biti: suspenzije (za lijevanje), granulati (za prešanje) i oblikovljive mase tzv. keramička „tijesta“ (za ekstrudiranje). Postupcima oblikovanja (slika 6.14.) prahovi se zgušnjavaju, te se tako dobivaju definirani oblici (komadi) zadovoljavajuće čvrstoće za daljnje rukovanje [69].

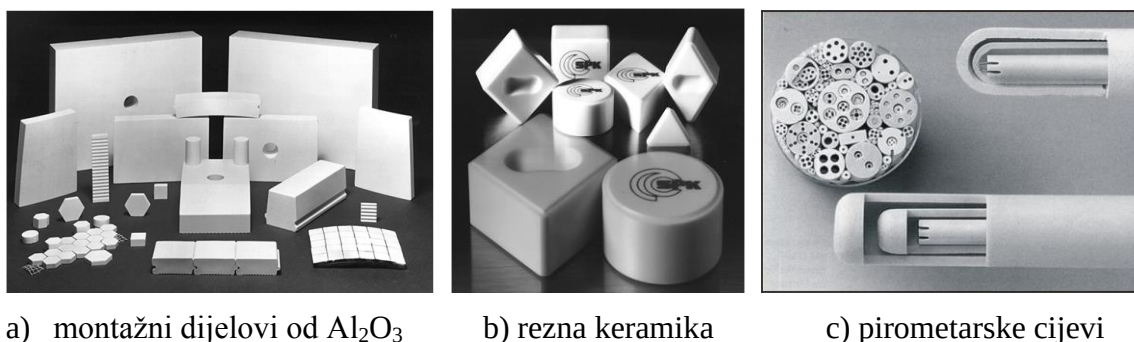
prešanje	-jednosmjerno prešanje -izostatičko prešanje -vruće izostatičko prešanje
lijevanje	-lijevanje suspenzije -lijevanje folije
plastično oblikovanje	-injekcijsko lijevanje (injekcijsko prešanje) -ekstrudiranje
ostali	-štrcanje u plamenu -štrcanje u plazmi

Slika 6.14. Postupci oblikovanja keramike [69]

Keramički proizvodi točnih dimenzija izrađuju se suhim prešanjem. Kod ovog se postupka zgušnjavanje odvija u čeličnom kalupu profiliranog u skladu s oblikom traženog proizvoda. Zbog visokih troškova alata, ovaj postupak je isplativ tek u slučaju serijske proizvodnje. Mokrim prešanjem moguće je oblikovanje dijelova složene geometrije, kao što su: navoji, utori, bočne rupe itd. Injekcijskim lijevanjem proizvode se dijelovi vrlo složenih oblika, međutim, nedostatak su visoka cijena alata te skupo uklanjanje veziva. Ekstrudiranjem, koje se odvija pomoću klipova ili pužnih vijaka u vakuumu, mogu se proizvoditi rotacijski simetrični dijelovi poput cijevi ili osovina. Lijevanje je jednostavna metoda za proizvodnju prototipova i dijelova složene geometrije, te relativno velikih dijelova.

Nakon postupaka oblikovanja, keramički otpresci osim smjese keramičkog praha i aditiva, sadrže i vlagu, plastifikatore i druge pomoćne tvari. Gorivi ili hlapljivi sastojci moraju se ukloniti prije sinteriranja sušenjem. Nakon toga se, uz određenu temperaturu i tlak, uklanjaju plastifikatori i ostali organski aditivi. Keramička veza, a time i čvrstoća, postiže se tek sinteriranjem odnosno pečenjem na visokim temperaturama, nakon čega nastaju keramički materijali. Proizvodi od oksidne keramike visoke čistoće sinteriraju se reakcijama u čvrstom stanju, a to znači da su potrebne puno više temperature sinteriranja, nego kod masa koje sadrže glinence.

Ovako dobivena keramika pronalazi primjenu u različitim područjima (slika 6.15.), kao što su: strojarstvo, visokotemperaturne primjene, elektrotehnika itd. [69].



a) montažni dijelovi od Al_2O_3

b) rezna keramika

c) pirometerske cijevi

Slika 6.15. Proizvodi od keramike [69]

6.7. Sinterirani kompozitni materijali

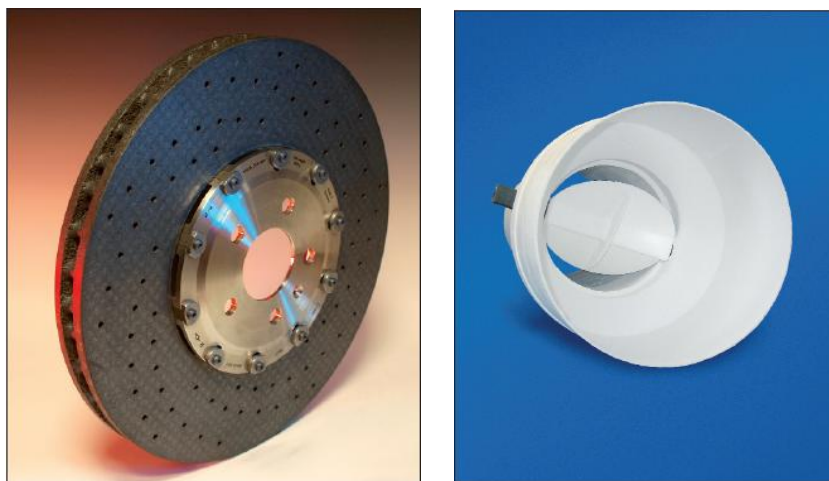
Kompozitni materijali ili kompoziti su materijali kod kojih dva ili više materijala različitih kemijskih sastava (metali, keramike, polimeri) i/ili oblika (zrna, vlakna, lamele) formiraju jedinstvenu strukturu s jasno izraženim granicama. Kombiniranjem komponenata kompozita postižu se specifične kombinacije svojstava (čvrstoća, gustoća, krutost, tvrdoća, toplinska i električna vodljivost), koja ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Svojstva kompozita ovise o svojstvima komponenata, njihovim kemijskim i konstitucijskim sastavima. Kompoziti imaju mnoge prednosti pred konvencionalnim materijalima, kao što su:

- moguća je izrada vrlo složenih dijelova,
- troškovi naknadne obrade su niži,
- moguće je spajanje dijelove tijekom samog procesa proizvodnje,
- pokazuju dimenzijsku stabilnost pri ekstremnim radnim uvjetima,
- otporni su na koroziju.

Općenito se kompoziti sastoje od matrice i ojačala. Zadaća matrice je da ojačala drži zajedno, da ih štiti od vanjskih utjecaja, daje vanjski oblik kompozitu itd. Ojačala su nosivi elementi kompozitnog materijala, odnosno osiguravaju visoku čvrstoću i modul elastičnosti, te otpornost na trošenje. Kompoziti se najčešće dijele prema materijalu matrice, koja može biti:

- metalna – kompoziti s metalnom matricom, MMC (*engl. Metal Matrix Composites*),
- keramička – kompoziti s keramičkom matricom – CMC (*engl. Ceramic Matrix Composites*),
- polimerna – kompoziti s polimernom matricom – PMC (*engl. Polymer Matrix Composites*).

Kompoziti s keramičkom matricom proizvode se postupcima metalurgije praha, koji uključuju: toplo prešanje, vruće izostatsko prešanje, te sinteriranje u prisustvu tekuće faze. Zbog velike otpornosti na nagle promjene temperature i na puzanje, primjenjuju se u uvjetima velikih mehaničkih i toplinskih opterećenja (slika 6.16.) [70-72].



Slika 6.16. Kočioni disk i ventil za vrući plin od CMC [72]

7. KARAKTERIZACIJA KOMPAKTA

7.1. Mikrostruktura

Metalografska istraživanja sinteriranih proizvoda su vrlo bitno za proučavanje vrste i morfologije pora koje utječu na mnoga svojstva. Metalografska priprema uzorka može dovesti do promjena na njegovoj površini što može rezultirati pogrešnom interpretacijom mikrostrukture. Primjeri takvih promjena su:

- djelomično zatvaranje pora plastičnom deformacijom tijekom brušenja,
- lom materijala oko pora,
- zatvaranje pora krhotinama koje nastaju brušenjem,
- zaobljivanje rubova pora.

Stoga se porozni materijali moraju za metalografska istraživanja pripremiti na odgovarajući način. Pri rezanju uzoraka mora se primijeniti hlađenje vodom kako bi se temeljito uklonile bilo kakve krhкотine. Ulaganje uzoraka u odgovarajuću masu može se izvesti na uobičajen način. Brušenje se provodi SiC brusnim papirima finoće 220, brzinom 300 okr/min, s opterećenjem od 90, 60 i 30 N (u tri koraka) uz konstantno hlađenje vodom. Nakon brušenja, uzorci se ultrazvučno čiste u otopini alkohola. Zatim se provodi impregnacija kako bi se zatvorile pore, tako da abrazivi, voda i sredstvo za nagrivanje ne bi zaostali u njima. Ako u uzorku ima vlage, tijekom nagrivanja može doći do njenog izlaženja na površinu, što dovodi do promjene boje površine.

Vakuumska impregnacija se provodi kada uzorak nije uložen u epoksidnu smolu. Nakon impregnacije, provodi se brušenje na SiC papirima finoće 500 i 1000. Poliranje se obično provodi pomoću dijamantne paste s veličinom čestica 6, 3 i 1 μm na automatskom uređaju pri opterećenjima od 90, 60 i 30 N po 3 minute. Poliranje se može provesti i na posebnoj tkanini, tzv. filcu uz dodavanje vodene suspenzije Al_2O_3 . U uzorku koji nije nagrivan može se promatrati:

- ukupna poroznost,
- veličina i oblik pora,
- nemetalni uključci,
- dodatci poput manganovog sulfida (za poboljšanje obradivosti),
- neotopljeni legirni elementi itd.

Nagrivanje se općenito provodi imerzijom, a ono olakšava proučavanje homogenosti, veličine zrna i prisutnosti različitih faza [14].

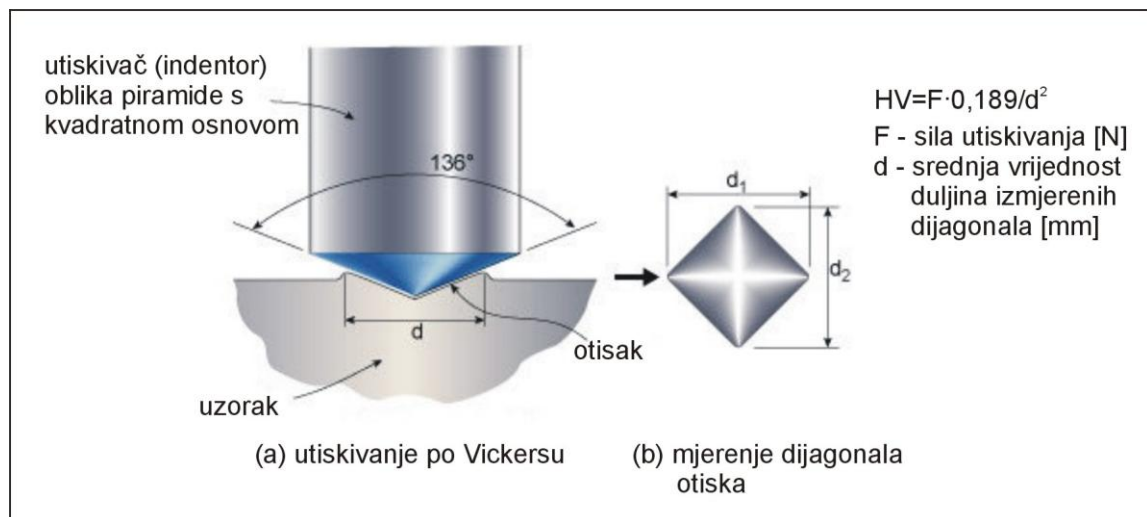
7.2. Mehanička svojstva

Američko udruženje tvrtki koje se bave proizvodnjom praha (MPIF) usvojilo je koncept minimalnih vrijednosti čvrstoća za materijale proizvedene metalurgijom praha. Treba spomenuti da se postupcima metalurgije praha postiže ekvivalent minimalnih vrijednosti vlačne čvrstoće za različite materijale. Smatra se njihovom prednošću što se ekvivalent čvrstoće može postići variranjem kemijskog sastava, karaktera čestica, tehnikama zgušnjavanja i/ili obrade. Za sinterirani materijal mogu se specificirati osnovna svojstva određena u istim uvjetima kao za npr. kovani materijal. Međutim, ona ne moraju biti identična zbog utjecaja oblika testnog uzorka. Ispitne metode i uređaji su slični onima za ispitivanje kovanih proizvoda [14].

7.2.1. Tvrdoća

Poput gustoće, vrijednost tvrdoće ima veliku važnost i daje sliku o mehaničkom ponašanju sinteriranih proizvoda. Tvrdoća sinteriranog materijala određena metodom utiskivanja može također utjecati na njegovu gustoću jer šupljine u strukturi materijala ne pridonose potpori indenteru.

Prema ISO standardu tvrdoća se određuje metodom po Vickersu (slika 7.1.) kao referentnom metodom, ali se i Rockwellova i Brinellova metoda mogu koristiti kao alternativne. Međutim, iako se mogu uspoređivati, zabranjena je izravna konverzija tvrdoće po jednoj skali u drugu. Kod Vickersove i Brinellove metode kritična je priprema površine uzorka. Ispitivanja su spora i zahtijevaju vizualnu procjenu i upotrebu konverzijskih tablica. S druge strane, Rockwellova metoda koristi velika opterećenja od 60 – 150 kg, koja su manje osjetljiva na metaluršku strukturu materijala od promjena gustoće. Pored toga, ova metoda nije osjetljiva u najčešće rasponu tvrdoća korištenom za sinterirane metale. Stoga je moguća alternativa primjena Rockwellovog testa s opterećenjem od 15 kg.



Slika 7.1. Ispitivanje tvrdoće metodom po Vickersu [73,74]

Osim ispitinih metoda, postoje problemi vezani za mjerenje prave tvrdoće višefaznih sustava. Na primjer, pore se mogu popuniti materijalom koji je mekši ili tvrdi od osnovnog, te u tom slučaju tvrdoća ne mora indicirati funkcionalne parametre, poput abrazijskog trošenja. Da bi se to izbjeglo, najbolje je izraziti pravu tvrdoću za „pojedini konstituent“, koja se određuje mjerenjem mikrotvrdoće metodom po Knoopu. Tako se eliminiranjem efekta poroziteta mjeri prava tvrdoće strukture, te je to ujedno mjera otpornosti na trošenje. Konverzija vrijednosti tvrdoća po Knoopu ili Rockwellu se treba pažljivo izvesti, jer se uobičajena konverzijska tablica bazira na rezultati dobivenim pri opterećenju od 500 g, dok je za materijale proizvedene postupcima metalurgije praha preporučeno opterećenje 100 g. U slučaju kada indenter udari u poru, otisak piramide je iskrivljen, te se mjerenje mora odbaciti. Obzirom da se dobivaju rezultati raspršenih vrijednosti u usporedbi s materijalom pune gustoće, preporučuje se napraviti 5 do 10 utiskivanja. Nepravilni otisci piramide se odbacuju, a od ostatka se izračuna srednja vrijednost.

Tvrdoća sinteriranog željeza i neželjeznih metalnih dijelova uglavnom se određuje Brinellovom ili Vickersovom metodom, dok se kod cementiranih karbida preferira Vickersov

ili Rockwellov test. Kod mjerenja tvrdoće poroznih materijala treba uzeti u obzir jaku ovisnost rezultata o primjenjenom opterećenju.

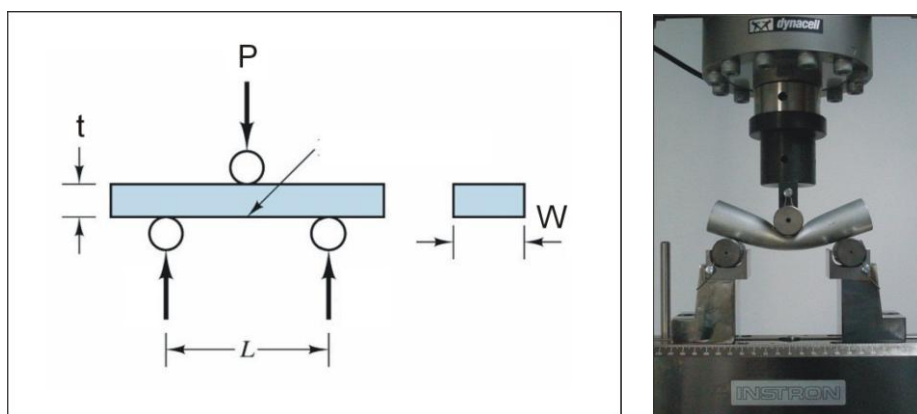
Određivanje makrotvrdoće uključuje čvrste kristalite kao i pore, što rezultira smanjenim utjecajem pora pri smanjenju opterećenja. Kod mjerenja mikrotvrdoće s vrlo niskim opterećenjima, može se odrediti mikrotvrdoća pojedinih zrna ili faza u višefaznom materijalu, a pri tome pore nisu uključene [7,14].

7.2.2. Vlačna čvrstoća

Vlačna svojstva sinteriranih proizvoda u izravnoj su ovisnosti o porozitetu. Zahvaljujući prisustvu pora, vlačna svojstva su im nešto niža nego kod kovanih materijala istog kemijskog sastava i strukture. Kod sinteriranih materijala gotovo nikad se ne koriste strojno obrađeni ispitni uzorci, već se različiti ispitni uzorci dobivaju prešanjem i sinteriranjem. Sinterirane proizvode prije ispitivanja treba pažljivo čuvati (skladištiti), jer njihov porozitet može dovesti do unutarnje korozije. Ako se radi o materijalima pune gustoće, mogu se koristiti i strojno obrađeni uzorci. Porozitet ima veći utjecaj na duktilnost nego na čvrstoću. Naime, udio pora od nekoliko postotaka može biti štetan za duktilnost. Međutim, i varijable procesa proizvodnje, posebice sinteriranja, također značajno utječu na duktilnost, tako da se duktilnost različitih materijala istog poroziteta ali različitog porijekla može znatno razlikovati [14].

7.2.3. Savojna čvrstoća

Ispitivanje savojne čvrstoće se primjenjuje samo za materijale zanemarive duktilnosti. Pri tome se širina i debljina uzorka mjeri s velikom točnošću. Ispitivanje se provodi tzv. „three- point bending“ testom, odnosno savijanjem u tri točke (slika 7.2.) na univerzalnoj kidalici, te se bilježi opterećenje kod kojeg je došlo do loma uzorka.



Slika 7.2. Određivanje savojne čvrstoće [75,76]

Savojna čvrstoća se zatim izračuna prema formuli:

$$S = \frac{3PL}{2t^2W} \quad (7.1.)$$

gdje su: S – savojna čvrstoća, N/mm^2

P – opterećenje pri kojem je došlo do loma, N

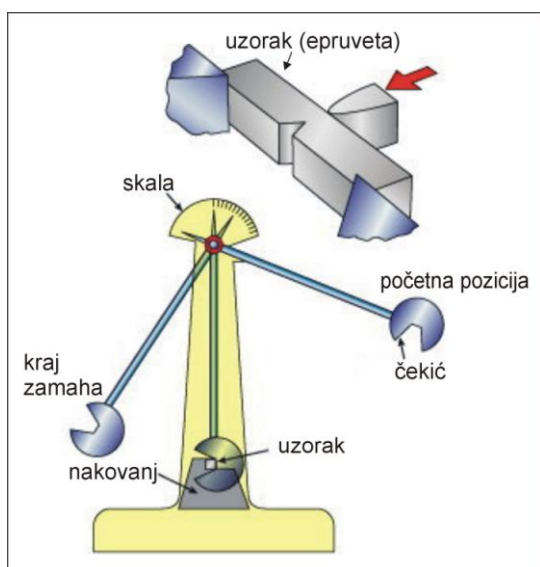
L – udaljenost između suptornih šipki ($25 \pm 0,2$ mm)
 t – debljina uzorka, mm
 W – širina uzorka, mm.

Potrebno je napraviti barem pet mjerenja, a rezultat izraziti kao aritmetičku sredinu zaokruženu na najbližu desetnicu. Ovaj test je vrlo značajan za cementirane karbide [14].

7.2.4. Žilavost

Standardno ispitivanje žilavosti udarnom radnjom loma je vrlo ograničeno kod sinteriranih materijala. Zbog toga postoje dvije klase ispitivanja:

- mjerenje energije apsorbirane pri lomu uzorka uzrokovanog udarnom silom (npr. test po Charpy-ju (slika 7.3.) ili Izod-u),
- mjerenje otpornosti na nastanak pukotina u nedinamičkim uvjetima naprezanja (npr. ispitivanje lomne žilavosti).



Slika 7.3. Ispitivanje žilavosti metodom po Charpy-ju [77,78]

Ispitivanja udarnom silom imaju velike nedostatke. Prvo, dobiveni rezultat može služiti samo za usporedbu. Drugo, rezultati ispitivanja sinteriranih proizvoda su prilično netočni i teško reproducibilni. S druge strane, ispitivanje lomne žilavosti pruža mnoge prednosti, kao npr. da se dobivena vrijednost može koristiti za kvantitativnu procjenu žilavosti materijala. Ispitivanje lomna žilavosti sinteriranog proizvoda se može uzeti kao valjano ako ispunjava sljedeće kriterije:

- oblik i veličina uzorka mora osigurati deformaciju u ravnini tijekom ispitivanja savijanjem u tri točke
- mora se primijeniti točna metoda mjerenja opterećenja i premještanja pukotina
- ispitivanjem se mora ustanoviti da je izmjereni faktor intenziteta naprezanja (K_Q) ekvivalentan kritičnoj ili minimalnoj lomnoj žilavosti (K_{IC}) za svaki tip ispitivanog materijala.

Ispitivanje je slično ispitivanju kojim se određuje savojna čvrstoća, a žilavost se može izračunati prema formuli:

$$K_Q = \frac{P_Q}{t\sqrt{W}} Y \quad [\text{J}] \quad (7.2.)$$

gdje su: P_Q – primjenjeno opterećenje [N]

t – debljina uzorka [m]

W – širina uzorka [m]

Y – geometrijski faktor.

Iz ispunjenog uvjeta deformacije u ravnini slijedi:

$$K_Q = K_{IC} \quad (7.3.)$$

Uzorci za ispitivanje žilavosti dobivaju se prešanjem i sinteriranjem. Unutrašnjost kalupa ima dimenzije 55 x 10 mm i uglavnom se izrađuje od cementiranih karbida. Debljina ispitnog uzorka mora biti 10 mm uz toleranciju od $\pm 0,2$ mm. Ako su sinterirani materijali vrlo žilavi (duktilni) moguće je napraviti standardne U- ili V- zareze kao kod kovanih materijala. Smjer prešanja mora biti okomit na zarez [14].

7.2.5. Zamor materijala

Ovo svojstvo značajno ovisi o porozitetu. Ispituje se nakon obrade površne, otvrdnjavanja ili nitriranja sinteriranih čelika. Ove obrade povisuju granicu zamora, kao u materijalima bez pora. Iznad granice zamora nastaju mikropukotine i inkluzije koje zajedno dovode do konačne pukotine [7,14].

7.2.6. Lom materijala

Lom kod sinteriranih materijala može uključiti nekoliko mehanizama poznatih kod kovanih materijala. Kao što su uključci šupljine važni kod duktilnog loma, u sinteriranim materijalima porozitet kontrolira lom i odgovoran je za njegovu ranu pojavu. Budući da sinterirani materijali općenito sadrže relativno puno velikih pora, do lokalnog unutarnjeg srastanja može doći kod relativno niskog naprezanja. Velike pore rezultiraju koncentracijom velikih naprezanja, te tako ubrzavaju širenje loma. Ponašanje sinteriranih materijala ovisi o karakteristikama procesa otvrdnjavanja i raspodjeli veličine pora i njihovom obliku [14].

7.3. Fizikalna svojstva

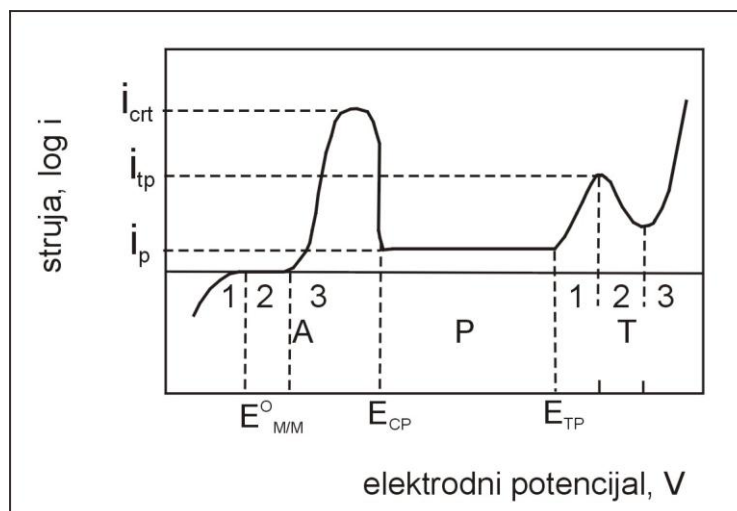
Utjecaj poroziteta na fizikalna svojstva je različit, a ovisi o promatranom svojstvu, te se može sažeto navesti kao: koeficijent linearnog toplinskog širenja ne ovisi o porozitetu, budući da toplinsko širenje ne ovisi o obliku i smanjenju poprečnog presjeka volumenom šupljina. Svojstva koja ovise isključivo o masi određenog sastava, kao npr. toplinski kapacitet, također nisu povezana s parametrima pora. Skupina tzv. svojstava polja, koja opisuju ponašanje materijala u toplinskom, električnom ili magnetskom polju (toplinska i električna vodljivost, magnetska permeabilnost) ovise na složeniji način o poroznosti i geometriji pora. Jedna od najjednostavnijih jednadžbi koja se često koristi za toplinsku vodljivost je:

$$\lambda_p = \lambda_0(1 - P) \quad (7.4.)$$

gdje su: λ_p i λ_0 vodljivosti materijala sa i bez pora, a P je volumni udio pora. Ova se jednačba može koristiti za grubu procjenu [7].

7.4. Otpornost na koroziju

Sva se korozija sastoji od reakcija između čvrste faze i njene okoline. Jedna od najpopularnijih metoda za proučavanje korozije je metoda gubitka mase, kod koje se masa uzorka kontinuirano bilježi dok on korodira u ispitnoj otopini. Međutim, ova metoda se ne može primijeniti na pasivne legure, poput nehrđajućih čelika. Druga se metoda sastoji od mjerenja i interpretiranja polarizacijskih krivulja. Uzorak koji se ispituje povezan je kao elektroda u elektrolitičkom krugu zajedno s elektrodom od platine. Otopina obično sadrži sulfatnu kiselinu, a ne smije sadržavati kisik niti reducibilne ione. Kod ove metode mijenja se potencijal elektrode od negativnih prema pozitivnim vrijednostima, a istovremeno se bilježe vrijednosti elektrodnog potencijala i gustoće struje. Mjerenje se provodi pomoću uređaja potenciostata, te se iz ovih mjerenja konstruiraju polarizacijske krivulje (slika 7.4.) [14].



Slika 7.4. Tipična polarizacijska krivulja [14]

Polarizacijska krivulja opisuje korozijsko ponašanje materijala kao funkciju njegovog potencijala u otopini. Sve vrijednosti struje iznad nulte linije predstavljaju anodne gustoće struje, tj. struje korozije. Vrijednosti ispod nulte linije predstavljaju odgovarajuće katodne gustoće struje, odnosno brzinu evolucije vodika na površini materijala. Što je gustoća struje pasivacije niža, lakša je pasivacija metala, i što je niža gustoća struje pasivacije stabilnije je pasivno stanje.

Porozitet u komponentama proizvedenim postupcima metalurgije praha značajno utječe na otpornost prema koroziji zbog mogućeg zarobljavanja korozivnog medija u porama. Veća gustoća rezultira boljom otpornošću na koroziju, kao i većinom drugih svojstava. Dijelovi od nehrđajućeg čelika proizvedeni postupcima metalurgije praha pokazuju relativno dobru otpornost na koroziju na zraku i u slabim kiselinama, dok neželjezni dijelovi imaju svojstva otpornosti na koroziju slična kovanim oblicima [14,75].

7.5. Ovisnost prah-tehnologija-svojstva

Izbor proizvodnog postupka za konkretan proizvod neodvojivo je povezan s konstrukcijskim oblikovanjem i izborom materijala. Suvremene metode razvoja proizvoda simultano analiziraju različite konstrukcijsko-proizvodne varijante, mijenjajući konstrukcijske oblike, materijale i način proizvodnje različitim kvantitativnim metodama, uz pomoć informacijskih i CAMS sustava (*engl. Computer Aided Materials Selection* – Izbor materijala pomoću računala).

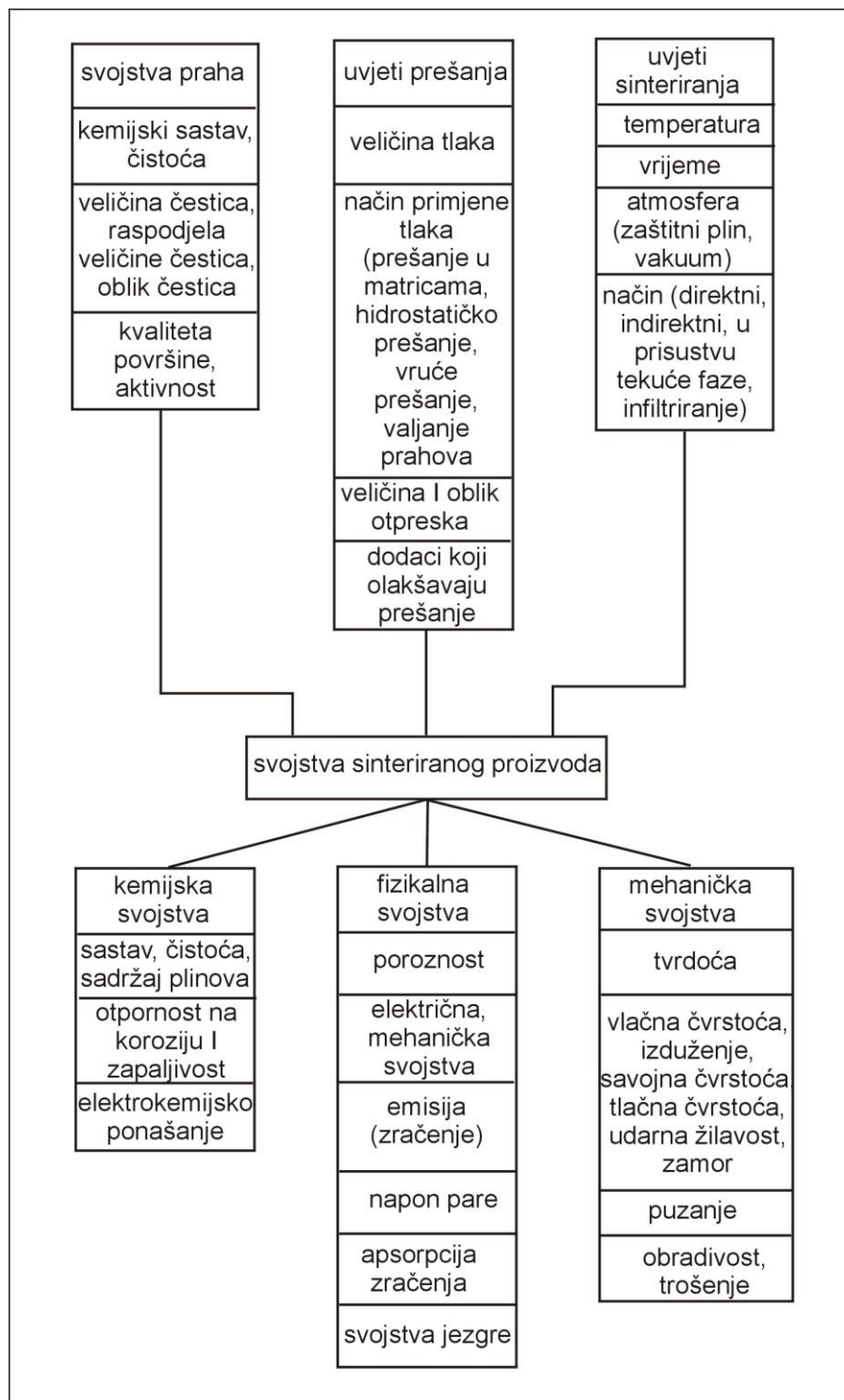
Za suvremenu proizvodnju osobito su prikladni tzv. nekonvencionalni postupci proizvodnje koji se razlikuju od uobičajenih klasičnih postupaka inženjerstva materijala (ljevački postupci, sinteriranje – postupci prerade polimera) većom raznovrsnošću primjenjivanih materijala, užim tolerancijama izradaka i boljim skladom s glavnim trendovima suvremene proizvodnje. Ovi trendovi obuhvaćaju ostvarivanje sljedećih pet zahtjeva:

- skraćanje vremena od ideje do izlaska proizvoda na tržište (*Rapid Prototyping and Manufacturing*),
- obrada na konačni (ili približno konačni) oblik (*Net or Near Net Shape Forming*),
- povećanje preciznosti izrade,
- produljenje vijeka trajanja proizvoda primjenom tehnologija inženjerstva površina,
- sniženje troškova proizvodnje.

Proizvodni proces mora osigurati željenu kvalitetu za zadani materijal, oblik, dimenzije, stanje površine, tolerancije izratka uz minimalne troškove i vrijeme izrade. Konstruktor treba biti upoznat s mogućnostima dostupnih proizvodnih procesa i njihovom usporedbom odabrati najprikladniji proces. Suvremene metode razvoja proizvoda simultano analiziraju različite konstrukcijsko-proizvodne varijante, varirajući konstrukcijske oblike, materijale i načine proizvodnje [79].

Na slici 7.5. prikazani su mogući utjecaji i ovisnosti između tehnoloških parametara i svojstava sinteriranog proizvoda. Kemijski sastav polaznog materijala (prah) u neposrednoj je vezi s parametrima procesa prešanja (tlak, način prešanja: jednostrano, dvostrano, izostatsko) i procesa sinteriranja (temperatura, vrijeme, atmosfera, način: indirektan, direktan, u prisustvu tekuće faze, aktivirano ili sinteriranje pod tlakom). Iz prikazane sheme na slici 7.5. vidi se da sveukupnost i kompleksnost međusobnih utjecaja različitih fizikalno-kemijskih karakteristika i parametara na dosta složeni način određuju konačna svojstva sinteriranog proizvoda [3].

Primjerice, kod MIM postupka (injekcijsko prešanje metala), zahvaljujući specifičnim pravilima za dizajn oblika uzorci za vlačno ispitivanje, koji se mogu izraditi bez dodatnih strojnih obrada, imaju izrazite prednosti u tehničkom smislu ali i u smislu smanjenja troškova. Budući da se MIM postupkom proizvode dijelovi gotovo konačnog oblika, tehnička prednost je da je stanje površine na ispitnom uzorku isto kao i kod MIM komponente. Zbog toga su u MIM industriji razvijene vlastite geometrije uzorka za ispitivanje vlačnih svojstava. Ovi tzv.



Slika 7.5. Shematski prikaz uvjeta proizvodnje i svojstava proizvoda dobivenih postupcima metalurgije praha [3]

MIMA uzorci (Metal Injection Molding Association) definiraju uzorke za ispitivanje vlačnih svojstava u metalurgiji praha po ISO standardu 2740. Obzirom da ovi uzorci imaju rupe u steznim glavama koje mogu dovesti do loma uzorka ako kalup nije pravilno napunjen, razvijeni su i drugi oblici uzoraka vrlo slični onima MIMA ali bez rupa u steznim glavama [52].

Upotreba dijelova proizvedenih iz praha je neograničena (tablica 7.1).

Tablica 7.1. Karakteristična primjena metalnih prahova [79]

Područje primjene	Metali	Proizvod
abrazivi	Fe, Sn, Zn	Čišćenje, abrazivne ploče
Zrakoplovna industrija	Al, Be, Nb	Mlazni motori, toplinski štitovi
Automobilska industrija	Cu, Fe, W	Ventili, izolatori, zupčanici
Električna/elektronička ind.	Ag, Au, Mo	Kontakti, diode
Toplinska obrada	Mo, Pt, W	Termoelementi, termoparovi
Spajanje	Cu, Fe, Sn	Lemovi, elektrode
Podmazivanje	Cu, Fe, Zn	maziva
Proizvodnja	Cu, Mn, W	Kalupi, alati, ležajevi
Medicina/stomatologija	Ag, Au, W	Implantati, amalgami
Metalurgija	Al, Ce, Si	Oporavljanje metala, legiranje
Uredska oprema	Al, Fe, Ti	Kopirni uređaji, kamere

Na primjer, ovi dijelovi pronalaze primjenu u opremi za održavanje vrtova, rekreacijskoj opremi, uredskim strojevima, konstrukcijskim komponentama. Ipak, najveću primjenu imaju u proizvodnji ručnih alata i u automobilskoj industriji. Mnogi ručni alati se sastoje od zupčanika, kvačila, spojnice, steznih glava napravljenih od dijelova proizvodnih postupcima metalurgije praha (PM). Današnji automobili sadrže oko 16 kg PM dijelova. Neki vrlo složeni dijelovi se koriste za izradu mnogih automobilskih komponenti. Dijelovi proizvedeni iz prahova metala koji se nalaze u automobilu su: prijenosni zupčanici i osovine, ispušne prirubnice, motori brisača, uljne pumpe, senzori kućišta itd. (slika 7.6.) [80].



Slika 7.6. Primjena proizvoda metalurgije praha u automobilskoj industriji [81]

8. LITERATURA

- [1] S.A. Tsukerman, Powder Metallurgy, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1965.
- [2] M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, Metalurgija praha, BMG, Beograd, 1998.
- [3] T. Filetin, Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, HDMT, Zagreb, 2000.
- [4] U.Č. Lačnjevac, Elektrohemijsko taloženje i karakterizacija prahova metala i legura trijade gvožđa i prahova legura nikla sa molibdenom, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2010.
- [5] S. Kalpakjian, S.R. Schmid, Manufacturing Engineering and Technology, 6th edition in SI units, Prentice Hall, Singapore, 2009.
- [6] P. Ramakrishnan, History of Powder Metallurgy, Indian Journal of History of Science, 18 (1):109-114, 1983.
- [7] F. Thümmeler, R. Oberacker, An Introduction to Powder Metallurgy, The Institute of Materials, London, 1993.
- [8] ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1998.
- [9] <http://www.iwm.rwth-aachen.de/index.php?id=549>
- [10] T. Tsutsui, Recent Technology of Powder Metallurgy and Applications, Hitachi Chemical Technical Report No.54
- [11] http://www.quantachrome.com/product_listing/density_analyzers.html
- [12] K. J.A. Brookes, World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials, International Carbide Data, East Barnet, UK, 1992.
- [13] J. Kübarsepp: Technology of full density powder materials and products, Institute of Materials Engineering, Tallinn University of Technology
- [14] G.S. Upadhyaya, Powder Metallurgy Technology, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2002.
- [15] M.P. Groover, Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials Processes, and Systems, John Wiley & Sons, Inc., 4th edition, USA, 2010.
- [16] <http://www.cnhnyh.com/trade/The-working-principle-and-features-of-ball-mill.html>
- [17] <http://www.kobelco.co.jp/english/machinery/products/ip/technology/cip.html>
- [18] https://www.google.hr/search?q=ball+milling&rlz=1C1TEUA_enHR505HR510&es_sm=122&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI-dq3vPKwyAIVSD0UCh0V6Aip&biw=1366&bih=667#imgsrc=WSyEVfNdxVYCM%3A
- [19] P.C. Angelo, R. Subramanian: Powder Metallurgy: Science, technology and Applications, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2008.
- [20] <http://www.everysingletopic.com/ball-mill-highly-efficient-grinding-and-milling-machine/>
- [21] <http://dir.indiamart.com/beawar/ball-mills.html>
- [22] <https://www.generalkinematics.com/mining-equipment/grinding-mill/>

- [23] <http://www.cnmicronizer.com/3c-vortex-mill.html>
- [24] http://www.attritor.in/attritor_working.html
- [25] <http://dir.indiamart.com/impcat/attrition-mills.html>
- [26] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3316>
- [27] <http://www.threerollmill.com/planetaryballmills.html>
- [28] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1426758853-0-pred2_bm.pdf
- [29] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1426758853-0-pred2_bm.pdf
- [30] http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/Detail/HCStarckFabricatedProductsGroup/Molybdenum_Metal_Powders/212520/0
- [31] http://www.xiamen-honglu.com/En/product_detail.aspx?ProductsID=80&CateID=68&ProductsCateID=68
- [32] <http://www.ingis.casa/item-detail/micron-carbonyl-iron-powder.html>
- [33] <http://www-old.me.gatech.edu/jonathan.colton/me4210/powder.pdf>
- [34] <http://www.ald-vt.com/cms/en/vacuum-technology/applications/powder-metallurgy/>
- [35] T. Aleksandrov Fabijanić, Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, FSB, Zagreb, 2014.
- [36] <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>
- [37] <http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/nanotechnology/nano02.htm>
- [38] www.ffri.uniri.hr/~zvonomir/.../2%20Metalurgija%20praha.doc
- [39] <http://www.aimsizer.com/powder-testers-images-and-pictures/as-300-hall-flow-meter.gif>
- [40] <http://www.oilitebushes.com/iron-sintered-parts.html>
- [41] https://www.google.hr/search?q=vibrate+density+powder&biw=1920&bih=946&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAYQAUoAWoVChMInL623dXpxgIVR7oUCh20bQUn#imgsrc=asSRw6T7kg_M8M%3A
- [42] http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c699.html#usp29nf24s0_ic06991
- [43] https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CDMQFjABahUKEwjFu6GIhIrIAhWEbhQKHAPmD8Y&url=http%3A%2F%2Fmecngr.weebly.com%2Fuploads%2F1%2F1%2F4%2F2%2F11422107%2Fpowder_metallurgy_lec.pptx&usg=AFQjCNGNLSevvRaBGiKsk9nL4xaiiYIRnQ
- [44] D. Whittaker, Introduction to Powder Metallurgy, The Process and its Products, EPMA, Shrewsbury, UK, 2008.
- [45] <http://www.slideshare.net/iAMrownaroo/powder-metallurgy-process>
- [46] T. Filetin, Suvremeni materijali i postupci, HDMT, Zagreb, 2005.
- [47] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1426604596-0-pred4.pdf
- [48] <http://riad.pk.edu.pl/~mnykiel/iim/KTM/MP/DOWNLOAD/pdf/CHAPT06.PDF>
- [49] http://www.heat-inc.com/Heating_Industry_Applications/PoweredMetal.html
- [50] http://thelibraryofmanufacturing.com/pressing_sintering.html
- [51] http://vtsbj.hr/images/uploads/Tehnicki_materijali_11-II.pdf

- [52] <http://www.epma.com/metal-injection-moulding>
- [53] http://www.heat-inc.com/Heating_Industry_Applications/PoweredMetal.html
- [54] <http://www.epma.com/hot-isostatic-pressing>
- [55] http://www.jnm.co.jp/en/products/tungsten_powder.html
- [56] <https://www.allied-material.co.jp/english/products/tungsten/powder/morib/>
- [57] <http://www.everychina.com/m-water-lubricated-bearing>
- [58] <http://www.mmtc.co.jp/en/products/alloy-si.html>
- [59] http://www.kamiresearch.com/news_en.asp?news_id=5
- [60] <https://www.hoganas.com/en-US/business-areas/sintered-components/products/stainless-steel-powders/>
- [61] <http://www.indiancuttingtools.net/products.htm>
- [62] <http://www.sahand-pm.com/bronze-filters-en.html>
- [63] <http://www.bronzebearingcompany.com/>
- [64] http://www.mipalloy.com/dispersioned_strengthened_copper.html
- [65] <http://www.france-metallurgie.com/index.php/search/titanium/page/12/#sthash.euZQylWq.I3aD39tc.dpbs>
- [66] <http://www.amg-s.com/>
- [67] <http://www.turbocam.com/aerospace>
- [68] M.N Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, 2nd.ed., Marcel Dekker Inc. New York, 2003.
- [69] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1429774002-0-kbd_2.dio.pdf
- [70] https://www.fsb.unizg.hr/zavod_za_materijale/download/8f5b1e68977077c0bc5053548b75628c.pdf
- [71] <https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CBwQFjAAAhUKEwj8-mcxu7HAhXIVhQKHxpAHY&url=https%3A%2F%2Fwww.ffri.hr%2F~zvonomir%2FStrojarskaTehnologijaII%2F5%2520Izrada%2520proizvoda%2520od%2520kompozita.doc&usg=AFQjCNHnQzwDinpXpWuZ6vAN5jS53m7sGQ>
- [72] F. Raether, Ceramic Matrix Composites – an Alternative for Challenging Construction Tasks, Ceramic Applications 1 (2013) 1, str. 45-49
- [73] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Engineering materials 1, An introduction to their properties and applications*, Second edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
- [74] <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074/>
- [75] <http://wurstwisdom.com/picsbehd/modulus-of-rupture>
- [76] http://marjan.fesb.hr/kk/lab_en.html
- [77] <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/mechanical-testing-notched-bar-or-impact-testing-071/>

[78] www.zwick.com

[79] https://www.fsb.unizg.hr/zavod_za_materijale/download/d1a46cecd0e9df08ac5cf3972084e657.pdf

[80] <http://www.simplytoolsteel.com/powder-metal-compaction.html>

[81] <http://www.fine-sinter.com/english/products/pmp/car/technology.html>