

Utjecaj ECAP-a na svojstva i strukturu biomedicinskih Zn legura

Ezgeta, Toni

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:553985>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Toni Ezgeta

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl, dipl. ing.

Student:

Toni Ezgeta

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojem mentoru prof. Zdravku Schauperlu na pomoći, savjetima, utrošenom vremenu i trudu, te ustupljenoj literaturi.

Zahvalio bih se i svojim roditeljima, bratu i djevojci na pruženoj potpori i razumijevanju tokom školovanja.

Toni Ezgeta



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **TONI EZGETA** Mat. br.: 0035197406

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj ECAP-a na svojstva i strukturu biomedicinskih Zn legura**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of ECAP on the structure and properties of Zn alloys**

Opis zadatka:

Istraživanja na području biorazgradivih metala usmjerena su na razvoj legura na bazi željeza, magnezija i cinka. Legure cinka, iako imaju najbolja resorptivna svojstva nisu u fokusu tih istraživanja zbog relativno loših mehaničkih svojstava. U ovom radu će se ispitati mogućnost primjene ECAP (equal channels angular pressing) postupka na promjenu strukture biomedicinskih legura cinka, konkretno usitnjavanja zrna što za posljedicu ima i poboljšanje mehaničkih svojstava.

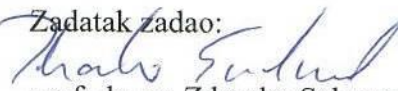
U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je uzorke od Zn legure tretirati ECAP postupkom. Strukturu i svojstva uzorka potrebno je karakterizirati prije i poslije protiskivanja. Na temelju dobivenih rezultata potrebno je donijeti zaključke o utjecaju ECAP postupka na strukturu ali i na mehanička svojstva ispitivane Zn legure.

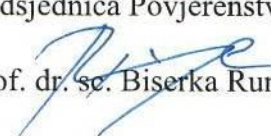
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
26. rujna 2019.

Rok predaje rada:
28. studenog 2019.

Predvideni datum obrane:
04. prosinca 2019.
05. prosinca 2019.
06. prosinca 2019.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Zdravko Schauerl

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
OPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD.....	1
1.1. Biorazgradivi materijali	1
1.2. Biorazgradivi metali.....	2
1.3. Svojstva cinka i njegovih legura	2
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Metalurgija praha	3
2.1.1. Proizvodnja metalnih prahova	5
2.1.2. Svojstva materijala dobivenih metalurgijom praha	8
2.1.3. Gustoća praškastih materijala	12
2.1.4. Kompaktiranje i konsolidacija prahova	13
2.2. Hladno izostatsko prešanje (<i>CIP</i> postupak).....	15
2.2.1. Prednosti i nedostaci <i>CIP</i> -a.....	17
2.3. <i>ECAP</i> postupak	18
2.3.1. Plastična deformacija i njene značajke	18
2.3.2. Osnovni princip izvođenja procesa	20
2.3.3. Prednosti postupka	23
2.4. Metode karakterizacije	24
2.4.1. Priprema uzoraka	24
2.4.2. Analiza svjetlosnim mikroskopom	27
2.4.3. Ispitivanje tvrdoće prema metodi Vickers	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	30
3.1. Prahovi	30
3.2. Konsolidacija uzoraka.....	31
3.3. Hladno izostatsko prešanje (<i>CIP</i> postupak).....	32
3.4. <i>ECAP</i> postupak	35
3.5. Analiza mikrostrukture i tvrdoće uzoraka.....	37
3.5.1. Analiza uzorka 1 - Zn.....	38
3.5.2. Analiza uzorka 2 - Zn + 0,5% m Mg	41
3.5.1. Analiza uzorka 3 - Zn + 1% m Mg	43
3.5.2. Analiza uzorka 4 - Zn + 2% m Mg	46
3.5.3. Analiza uzorka 5 - Zn + 1% m Mg + 1% m Cu	49
3.5.4. Analiza uzorka 6 - Zn + 1% m Mg + 1% m Ti.....	52
4. ZAKLJUČAK.....	55
LITERATURA.....	56

PRILOZI..... 59

POPIS SLIKA

Slika 1.	Shematski prikaz faza PM proizvodnje [2].	5
Slika 2.	Postupci atomizacije [3].	6
Slika 3.	Postupci atomizacije: a) atomizacija plinom, b) atomizacija vodom, c) centrifugalna atomizacija s rotirajućim diskom, d) atomizacija rotirajućom potrošnom elektrodom [3].	6
Slika 4.	Mehaničko mrvljenje praha: a) među obrtnim valjcima, b) u mlinu s kuglama, c) u mlinu s čekićima [3].	7
Slika 5.	Oblik i građa čestica [3].	9
Slika 6.	Promjena gustoće praškastog materijala: (1) početna gustoća praha, (2) porast gustoće praha uslijed pakiranja čestica praha, (3) gustoća nakon konsolidacije kao rezultat pakiranja i deformacije čestica praha [2].	13
Slika 7.	Shema alata za CIP postupak [27].	16
Slika 8.	Usitnjenje zrna uslijed prolaska kroz alat: a) prije prolaza, b) jedan prolazak, c) dva prolaska, d) više prolazaka [30].	19
Slika 9.	Shematski prikaz alata za kutnu ekstruziju [30].	21
Slika 10.	Prikaz različitih putanja kutne ekstruzije [30].	21
Slika 11.	Kutovi Φ i Ψ kod kutne deformacije [30].	22
Slika 12.	Uređaj za ulijevanje uzoraka u polimernu masu.	25
Slika 13.	Uređaj za brušenje uzoraka.	26
Slika 14.	Uređaj za poliranje.	26
Slika 15.	Svjetlosni invertni mikroskop Olympus GX51F-5.	28
Slika 16.	Vršni kut i otisak penetratora Vickersovog tvrdomjera [34].	29
Slika 17.	Bočice s prahovima na kojima su označeni kemijski sastavi.	30
Slika 18.	Epruvete za prah od aluminijske folije: a) za CIP uzorak, b) za ECAP uzorak.	31
Slika 19.	Prah zamotan u foliju pomoću drvenog kalupa.	32
Slika 20.	Alat za CIP.	33
Slika 21.	Tehnički crtež alata za CIP.	33
Slika 22.	Preša korištena za CIP.	34
Slika 23.	Uzorci nakon CIP-a.	34
Slika 24.	Alat i preša za ECAP-iranje.	35
Slika 25.	Aluminijski valjčići za ostvarenje protusile.	36
Slika 26.	Izbacivanje ECAP-iranih uzoraka iz alata.	36
Slika 27.	Uzorci pripremljeni za daljnju analizu.	37
Slika 28.	Uzorak 1- Zn.	38
Slika 29.	Mikrostruktura uzorka 1 nakon CIP postupka.	38
Slika 30.	Mikrostruktura uzorka 1 nakon CIP postupka, veće povećanje.	39
Slika 31.	Mikrostruktura uzorka 1 nakon ECAP postupka.	39
Slika 32.	Mikrostruktura uzorka 1 nakon ECAP postupka, veće povećanje.	40
Slika 33.	Uzorak 2- Zn+0,5% m Mg.	41
Slika 34.	Mikrostruktura uzorka 2 nakon CIP postupka.	41
Slika 35.	Mikrostruktura uzorka 2 nakon ECAP postupka.	42
Slika 36.	Mikrostruktura uzorka 2 nakon ECAP postupka, veće povećanje.	42
Slika 37.	Uzorak 3- Zn+1% m Mg.	43
Slika 38.	Mikrostruktura uzorka 3 nakon CIP postupka.	44
Slika 39.	Mikrostruktura uzorka 3 nakon CIP postupka, veće povećanje.	44

Slika 40.	Mikrostruktura uzorka 3 nakon <i>ECAP</i> postupka.....	45
Slika 41.	Mikrostruktura uzorka 3 nakon <i>ECAP</i> postupka, veće povećanje.	45
Slika 42.	Uzorak 4- Zn+2% m Mg.	46
Slika 43.	Mikrostruktura uzorka 4 nakon <i>CIP</i> postupka.	47
Slika 44.	Mikrostruktura uzorka 4 nakon <i>ECAP</i> postupka.....	47
Slika 45.	Mikrostruktura uzorka 4 nakon <i>ECAP</i> postupka, veće povećanje.	48
Slika 46.	Uzorak 5- Zn+1% m Mg +1% m Cu.....	49
Slika 47.	Mikrostruktura uzorka 5 nakon <i>CIP</i> postupka.	49
Slika 48.	Mikrostruktura uzorka 5 nakon <i>CIP</i> postupka, veće povećanje.....	50
Slika 49.	Mikrostruktura uzorka 5 nakon <i>ECAP</i> postupka.....	50
Slika 50.	Mikrostruktura uzorka 5 nakon <i>ECAP</i> postupka, veće povećanje.	51
Slika 51.	Uzorak 6- Zn+1% m Mg +1% m Ti.	52
Slika 52.	Mikrostruktura uzorka 6 nakon <i>CIP</i> postupka.	52
Slika 53.	Mikrostruktura uzorka 6 nakon <i>CIP</i> postupka, veće povećanje.....	53
Slika 54.	Mikrostruktura uzorka 6 nakon <i>ECAP</i> postupka.....	53
Slika 55.	Mikrostruktura uzorka 6 nakon <i>ECAP</i> postupka, veće povećanje.	54

POPIS TABLICA

Tablica 1. Postupci proizvodnje praha [17].....	8
Tablica 2. Načini rotacije uzorka ovisno o broju prolaza [31].....	22
Tablica 3. Oznake i ispitne sile mjerenja tvrdoće [34].....	29
Tablica 4. Vrijednosti tvrdoće uzorka 1.	40
Tablica 5. Vrijednosti tvrdoće uzorka 2.	43
Tablica 6. Vrijednosti tvrdoće uzorka 3.	46
Tablica 7. Vrijednosti tvrdoće uzorka 5.	51
Tablica 8. Vrijednosti tvrdoće uzorka 6.	54

OPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
p	Pa, MPa, bar	tlak
σ	N/mm^2	naprezanje
ε	mm/mm	istezanje
F	N	sila
t	s	vrijeme

SAŽETAK

Biorazgradivi metalni materijali mogu se koristiti za izradu implantata. Svojstva takvih materijala vrlo su složena jer moraju zadovoljiti kemijske, medicinske i inženjerske zahtjeve. U ovom diplomskom radu govori se o cinkovim legurama za izradu implantata, a rad se sastoji od uvodnog, teorijskog i eksperimentalnog dijela. U uvodnom dijelu upoznaju se materijali koji se danas koriste u te svrhe. Fokus se stavlja na biorazgradive metale, posebice na legure cinka, na kojima je i provedeno istraživanje u daljnjem radu. U teorijskom dijelu pojašnjene su tehnologije i postupci koji su provedeni za dobivanje uzoraka. Opisano je dobivanje praha metalurgijom praha, povezivanje čestica praha prešanjem (*CIP*), te protiskivanje u alatu (*ECAP* postupak). U eksperimentalnom dijelu rada napravljeni su uzorci na bazi cinka te su na njima provedena ispitivanja. U ovom slučaju uzeti su metalni prahovi koji su hladno izostatički prešani (*CIP* postupak) kako bi dobili konsolidirane uzorke. Zatim su uzorci podvrgnuti postupku protiskivanja (*ECAP* – postupak) kako bi im poboljšala mehanička svojstva. Nakon provlačenja na uzorcima je ispitana tvrdoća te je analizirana mikrostruktura prije i poslije postupka protiskivanja.

Ključne riječi: biorazgradivi metali, legure cinka, implantati, *CIP* postupak, *ECAP* postupak

SUMMARY

Biodegradable metal materials can be used to make implants. The properties of such materials are very complex as they must satisfy chemical, medical and engineering requirements. This paper thesis deals with zinc alloys for implant making. Focus is on biodegradable metals, especially zinc alloys. The theoretical part explains the technologies and procedures such as powder metallurgy, cold isostatic pressing (CIP) and equal channel angular pressing (ECAP). In experimental part samples were tested with destructive and nondestructive methods such as hardness test and microscopic analysis. In the end, results were described in conclusion.

Key words: Biodegradable metal materials, zinc alloys, implants, CIP, ECAP

1. UVOD

U današnje vrijeme neraskidiva je suradnja između dvije različite grane znanosti, medicine i strojarstva. Veliki razvoj posebice je vidljiv na području materijala za izradu implantata. Implantati su komponente koje mogu zamijeniti određene dijelove u ljudskom tijelu (kosti, zglobovi, zubne krunice..). Također postoje i privremeni implantati koji nam pripomažu u bržem zacjeljivanju, a nalaze se u obliku metalnih pločica, vijaka za pričvršćivanje itd. Privremeni implantati su često rađeni od materijala koji u tijelu nisu razgradivi. Veliki problem u korištenju takvih implantata je njihovo naknadno vađenje operativnim putem što znači da je pacijentu potrebna još jedna operacija. To nam uvelike produžuje i usporava oporavak te stvara dodatni trošak. Kako bi se to izbjeglo, sve se više pokušavaju naći materijali koji su biorazgradivi, odnosno materijali koje će nakon određenog vremena tijelo apsorbirati. Razvojem biorazgradivih implantata smanjen je broj dodatnih operacija (vađenje implantata), oporavak pacijenata je brži, te su sveukupni troškovi smanjeni. Također, biorazgradivi implantati se u tijelu s vremenom razgrađuju (apsorbiraju). Njihovi produkti ne smiju biti štetni, toksični, kancerogeni te ne smiju izazivati alergijske reakcije i nuspojave. Kombinaciju svih traženih zahtjeva nije lako dobiti, posebice jer su nam potrebna i zadovoljavajuća mehanička svojstva.

1.1. Biorazgradivi materijali

Biorazgradivi materijali su materijali koje organizam s vremenom razgradi, a u današnjoj primjeni to su polimeri, materijali životinjskog porijekla te metali.

Polimere koji imaju svojstvo razgradnje u ljudskom organizmu dijelimo na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri imaju loša mehanička svojstva, poglavito mehaničke čvrstoće, te se koriste za komponente i nadomjeske niske nosivosti. S druge strane, biorazgradivi sintetski polimerni materijali štetni su za ljudski organizam jer su dobiveni iz nafte i njenih derivata. Osim polimera, u medicini se danas koriste i implantati koji su napravljeni od kostiju životinjskog porijekla (koštana sidra). Takvi implantati najčešće su vijci koji se sidre u kost kako bi povezali odlomljene strukture. Metali se također koriste za izradu implantata, poglavito zato jer imaju vrlo dobra mehanička svojstva. Najveći problem je što je većina metala bio-nerazgradiva ili razgradnjom štetno utječu na stanice i organizam. Ali postoje i metali koji za tijelo nisu štetni kao npr. magnezij, željezo i cink.

1.2. Biorazgradivi metali

Magnezij je vrlo dobar materijal za izradu implantata jer je jedan od esencijalnih elemenata u ljudskom organizmu. No, problem kod magnezija je što u agresivnom okruženju kao što je ljudski organizam vrlo brzo korodira i gubi mehanička svojstva prije zacjeljivanja tkiva. Slična stvar je i sa željezom.

U ovom radu istraživanje je napravljeno na legurama na bazi cinka. Iako njegove legure imaju najbolja resorptivna svojstva, one nisu toliko u fokusu izrade biorazgradivih implantata zbog relativno loših mehaničkih svojstava. Tehnologijama hladnog izostatičkog prešanja (*CIP*) i protiskivanja (*ECAP* postupka) pokušati će se poboljšati tražena svojstva.

1.3. Svojstva cinka i njegovih legura

Cink, metal koji po raznovrsnosti upotrebe stoji na prvom mjestu među obojenim metalima, a po količini u kojoj se proizvodi nalazi se odmah iza bakra i aluminija. Za razliku od većine drugih tehnički važnih metala cink kristalizira u gustoj heksagonalnoj rešetci, pa mu mnoga svojstva ovise o smjeru u odnosu na glavnu kristalografsku os. Cink je vrlo neplemenit metal, ima veliku tvrdoću, ali i malu žilavost. Iako bi prema svom položaju u elektrokemijskom naponskom nizu trebao reagirati s vodom, do reakcije ne dolazi jer se na njegovoj površini stvara zaštitni sloj teško topljivog alkalnog karbonata. Zbog toga je cink vrlo otporan prema atmosferskim utjecajima, vodi i neutralnim ili slabo lužnatim otopinama. Potpuno čist cink se ne otapa u razrijeđenim kiselinama, ali ako su u cinku ili otopini prisutne i najmanje količine plemenitijih metala, otapa se uz razvijanje vodika. Otapa se i u jakim lužinama. Iz ovog se zaključuje da otpornost cinka na koroziju zavisi od čistoće metala i od sastava agresivne sredine [1].

Dodatkom željeza povećavamo mu tvrdoću i čvrstoću, ali mu se smanjuje žilavost.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Metalurgija praha

Metalurgija praha je način proizvodnje komponenti miješanjem elementarnih i/ili prethodno legiranih prahova, njihovom konsolidacijom u određenoj vrsti kalupa te sinteriranjem ili zagrijavanjem kojim se dobiva dodatno povezivanje komponenti. Ti postupci mogu obuhvaćati i dodatnu (sekundarnu) obradu kao npr. hladno ili vruće prešanje/ekstrudiranje kojom je moguće dodatno modificirati (promijeniti) strukturu i svojstva materijala. Danas metalurgija praha postiže sve brži razvoj, a ponajviše zbog mogućnosti da zadovolji mnoge uvjete proizvodnje modernih materijala. To je ujedno i jedna od najvećih prednosti ove tehnologije [2].

Prednosti metalurgije praha [2-5]:

- moguća je masovna proizvodnja dijelova u konačnom obliku (eng. *net shape*) ili blisko konačnom obliku (eng. *near net shape*), bez potrebe za naknadnom obradom,
- mogućnost miješanja materijala koji nisu pokazali kompatibilnost pri miješanju tradicionalnim ljevačkim postupcima,
- mogućnost oblikovanja metala koje je teško oblikovati drugim postupcima,
- postizanje točnije dimenzije dijelova nego kod većine postupaka lijevanja,
- gubici materijala su vrlo mali (oko 3%),
- uniformna sitnozrna struktura,
- mogućnost izrade dijelova koji moraju biti porozni, kao npr. filtri, ležaji i zupčanici impregnirani uljem za podmazivanje,
- mogućnost dodatne modifikacije svojstava nekim od postupaka toplinsko-mehaničke obrade,
- automatizacijom procesa možemo postići veliku produktivnost,
- težnja minimalnom vremenu potrebnom za realizaciju proizvoda,
- smanjenje proizvodnih troškova,
- mogućnost preciznog dizajniranja fizikalnih i mehaničkih svojstava utjecajem na parametre proizvodnje i polaznih materijala.

Nedostatci metalurgije praha [3]:

- prahovi metala nisu jeftini,
- velika cijena opreme i alata,
- problem sa skladištenjem prahova metala (korozija, opasnost od požara),
- mogućnost pojave promjene gustoće, osobito kod dijelova složenih oblika,
- ograničeni su oblici dijelova koji su mogu izraditi zbog poteškoća lateralnog tečenja praha u kalupu.

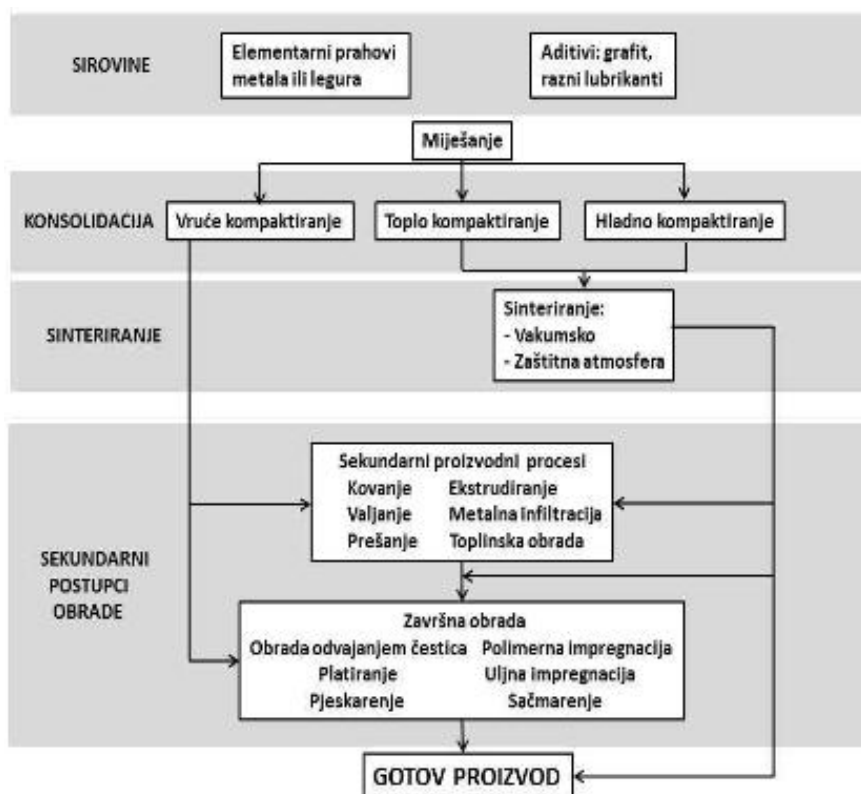
Osnovna svojstva proizvodnje praškaste metalurgije [3]:

- mala površinska hrapavost ($< 63 \mu\text{m}$),
- velika točnost dimenzija ($< 0,125 \text{ mm}$),
- velika složenost oblika,
- proizvodnost i proizvedena količina su velike,
- visoki do srednji troškovi.

Općenito se proizvodnju materijala metalurgijom praha može podijeliti u četiri faze [2]:

- Proizvodnja prahova različitih materijala,
- Miješanje praškastih materijala,
- Konsolidacija/kompaktiranje,
- Sinteriranje.

Konsolidacija odnosno kompaktiranje materijala se najčešće odvija pri sobnoj temperaturi dok su temperature kod sinteriranja obično povišene, te u zaštitnoj atmosferi. Posebna svojstva materijala mogu se ostvariti dodatnim postupcima koji su prikazani na slici 1. [2].



Slika 1. Shematski prikaz faza PM proizvodnje [2].

2.1.1. Proizvodnja metalnih prahova

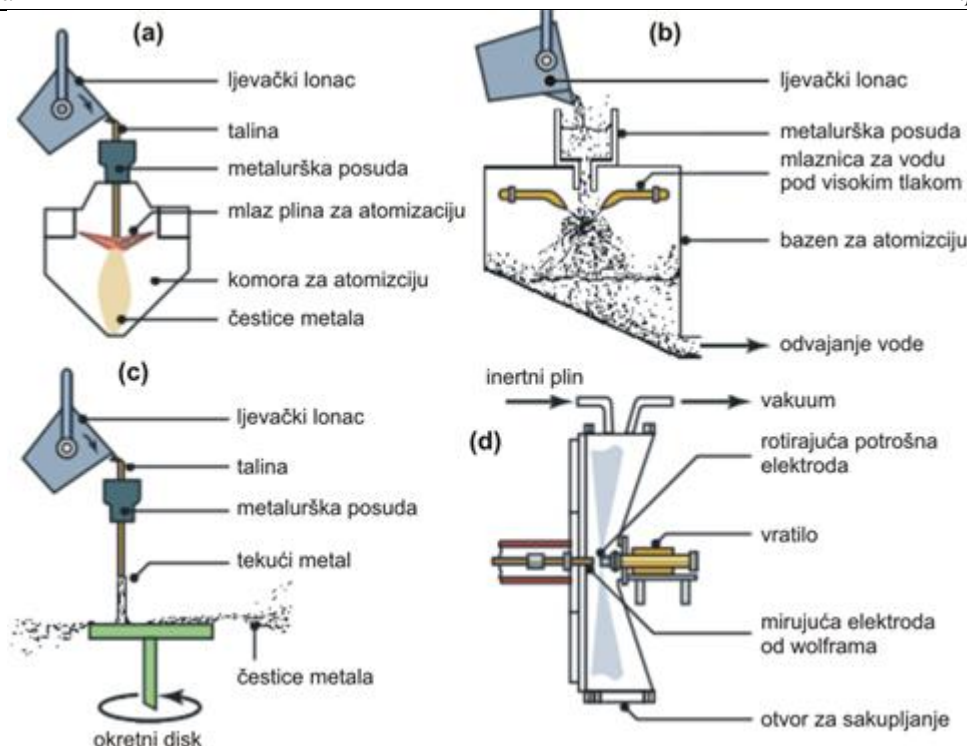
Tehnologija proizvodnje metalnih prahova objedinjava različite tipove postupaka kojima se mogu dobiti prahovi različitih svojstava i granulacije [2, 6]:

- Atomizacija – plinska, vodena, centrifugalna, kemijska,
- Kemijski postupci dekompozicije ili precipitacije.

Čestice se mogu dodatno usitniti mehaničkim postupcima.

Koriste se četiri postupka atomizacije koji su prikazani na slici 3., a to su [3]:

- (a) atomizacija plinom,
- (b) atomizacija vodom,
- (c) centrifugalna atomizacija s rotirajućim diskom,
- (d) atomizacija rotirajućom potrošnom elektrodom.



Slika 3. Postupci atomizacije: a) atomizacija plinom, b) atomizacija vodom, c) centrifugalna atomizacija s rotirajućim diskom, d) atomizacija rotirajućom potrošnom elektrodom [3].

Kod **postupka plinske atomizacije** rastaljeni metal je atomiziran zahvaljujući struji inertnog plina (obično dušika ili argona) koja izaziva vrtloženje. Izlaskom kroz mlaznice talina se raspršuje u male kapljice koje ulaze u spremnik i hlade se, te uslijed hlađenja padaju na dno u obliku čestica praha. Čestice metalnog praha dobivene ovim postupkom najčešće su sfernog oblika te iznimno visoke čistoće, a njihova veličina je limitirana promjerom sapnice [7, 8]. Sferni oblik čestica vrlo je dobar za daljnje postupke poput vrućeg izostatskog prešanja jer povoljno djeluje na gusto pakiranje materijala. Oblik dobivenih čestica ovisi o vremenu koje je bilo raspoloživo za djelovanje površinske napetosti na kapljicu rastaljenog metala prije skrućivanja, odnosno duže vrijeme pogoduje sfernom obliku čestica [2].

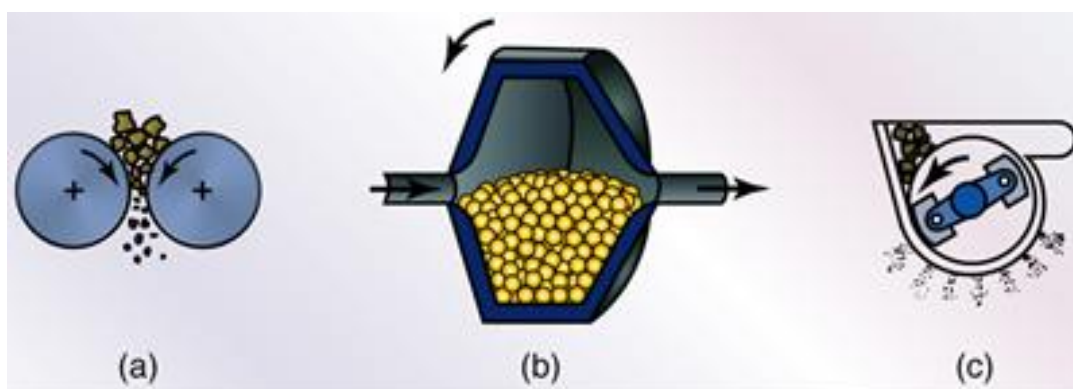
Vodenom atomizacijom tanki se mlaz rastaljenog metala razbija vrlo brzim atomiziranim vodenim mlazom uslijed čega se formiraju kapljice metala te ih se ohlađuje i skrućuje prije pada na dno spremnika. Obično se naknadno prah dodatno suši. U usporedbi s ostalim vrstama atomizacije, ovom metodom se osigurava najbrže hlađenje kapljica rastaljenog metala s obzirom da je specifični toplinski kapacitet vode daleko viši od onog plina. Čestice dobivene ovom metodom obično su manje u odnosu na ostale metode atomizacije što doprinosi homogenosti mikrostrukture [9]. Većina atomiziranih prahova podvrgava se

žarenju. Postupkom žarenja reducira se sadržaj ugljika i oksida s obzirom da se nakon sušenja na površini može pojaviti oksidni sloj [2].

Centrifugalna atomizacija može se provesti na dva načina. Prvim načinom rastaljeni metal može padati na rotirajući disk ili se može primijeniti rotirajuća posuda koja se rotira dok se metal rastaljuje u električnom luku titanove elektrode [10, 11]. Kod drugog načina centrifugalnog postupka koriste se rotirajuće posude zagrijane iznad tališta materijala od kojeg se proizvodi prah. Na njih se blizu centra rotacije dovodi rastaljeni materijal koji se uslijed centrifugalne sile raspoređuje u tankom sloju po stjenkama posude i pri njenom obodu raspada u sitne kapljice [2].

Kemijski postupci proizvodnje metalnih prahova obuhvaćaju procese precipitacije, reduciranja oksida te postupke dekompozicije. Najčešći postupak među njima je postupak karbonilne dekompozicije kojim se proizvode prahovi nikla i željeza male granulacije [12]. Kod ovog procesa sirovi metal reagira s CO pod djelovanjem tlaka te se formira karbonil koji je na temperaturi reakcije u plinovitom stanju, ali on se porastom temperature i snižavanjem tlaka taloži. Ova skupina postupaka je relativno slabo zastupljena kod proizvodnje metalnih prahova [2, 13].

Naknadni postupci usitnjavanja praha su postupci mehaničkog mrvljenja, a prikazani su na slici 4. Mehaničko mrvljenje praha: a) među obrtnim valjcima, b) u mlinu s kuglama, c) u mlinu s čekićima [3]. U tablici 1. navedeni su postupci dobivanja praha, materijali, veličine čestica te primjena materijala koji se mogu dobiti tim postupcima.



Slika 4. Mehaničko mrvljenje praha: a) među obrtnim valjcima, b) u mlinu s kuglama, c) u mlinu s čekićima [3].

Tablica 1. Postupci proizvodnje praha [17].

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, kontakti 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...

2.1.2. Svojstva materijala dobivenih metalurgijom praha

Najčešći inženjerski prahovi su prahovi metala i keramike. Dobivena svojstva prahova rezultat su postupka njihove proizvodnje.

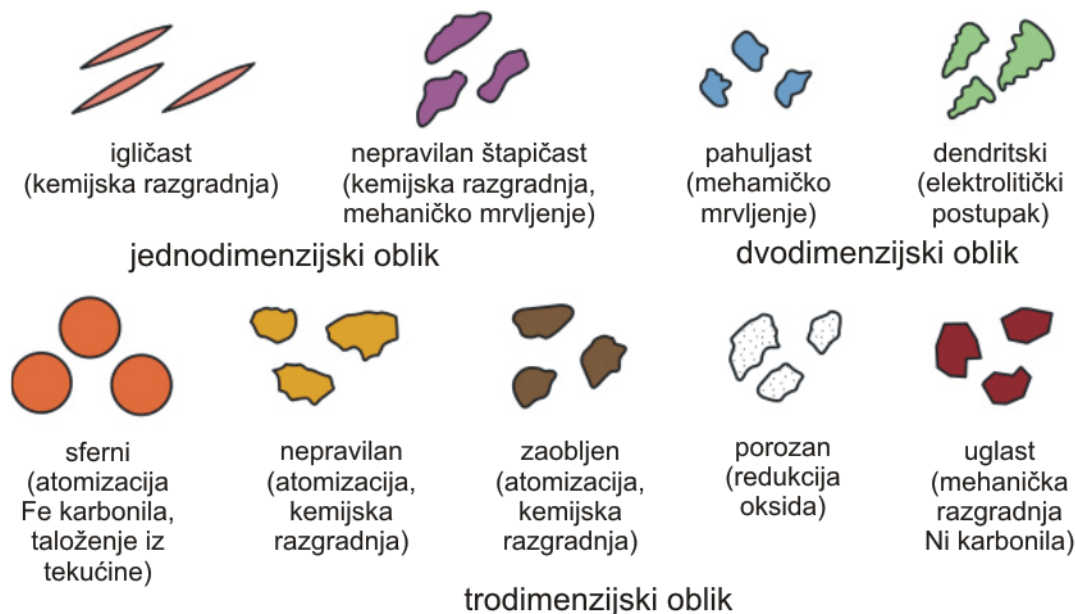
U najvećoj mjeri svojstva prahova utječu na svojstva konsolidiranog materijala su, a ta svojstva su [14]:

- Oblik i građa čestica,
- Specifična površina čestica,
- Dimenzije čestica,
- Kemijski sastav,
- Tehnološka svojstva.

Oblik i građa čestica od presudnog su značaja za svojstva konsolidiranog materijala. Nepravilan oblik čestica praha rezultira manjom gustoćom pakiranja u odnosu na sferne čestice. Negativna strana sfernih čestica je povećanje krhkosti konačnog materijala [15].

Različitom tehnologijom proizvodnje dobivamo različite oblike čestica praha. Građa čestica se pritom odnosi na nesavršenosti čestica i porozitet [2].

Na slici 5. prikazani su različiti oblici i građa čestica.



Slika 5. Oblik i građa čestica [3].

Specifična površina čestica iznimno je važan parametar pri proizvodnji materijala iz praškastog tipa sirovina. Specifična površina (eng. *specific surface area, SSA*) je omjer površine i mase čestica praha, a mjerna jedinica je cm^2/g . Utjecaj ovog fizikalnog svojstva najizraženiji je kod postupka kompaktiranja i sinteriranja kada se upravo na toj ukupnoj površini kontakta odvijaju kemijski i mehanički procesi spajanja čestica praha. Oblik i hrapavost čestica praha ključni su utjecajni parametri na specifičnu površinu praha [2, 16]. Sferne čestice imaju puno manju specifičnu površinu te pozitivno utječu na tečenje materijala koje je znatno bolje od tečenja čestica dendritnog oblika. Hrapavost čestica uslijed povećanja međusobnog trenja čestica negativno utječe na tečenje [2].

Dimenzija čestica također utječe na tečenje materijala upravo zbog aspekta specifične površine [18]. Prahovi sa sitnijim česticama imaju puno veću ukupnu specifičnu površinu što rezultira većim brojem kontaktnih točaka među česticama u kojima djeluje međusobno trenje. Mjerenje specifične površine prahova dugotrajan je postupak te ga se rijetko provodi tijekom industrijskih postupaka metalurgije praha [2, 19].

Kemijski sastav prahova bitan je parametar pri interakcijama čestica praha. Najčešći sastavi materijala prahova su [2]:

- elementarni - prah samo jednog elementa,
- smjese -više različitih elementarnih prahova se miješa što daje mogućnost proizvodnje legura posebnog sastava kakav nije moguće dobiti klasičnim ljevačkim postupcima,
- predlegirani prahovi - individualne čestice praha su prethodno legirane, npr. od nehrđajućeg čelika, legura bakra, aluminija, brzoreznih čelika.

Tehnološka svojstva praha direktno su vezana uz oblik i dimenzije čestica te obuhvaćaju sposobnosti [2, 20, 21]:

- tečenja,
- sabijanja,
- sinteriranja.

Svojstvo tečenja bitan je faktor prilikom odabira postupka konsolidacije materijala. Tečenje materijala direktno utječe na brzinu kojom se kalup puni materijalom prilikom postupaka konsolidacije i oblikovanja. Brže popunjavanje kalupa znači bržu proizvodnju. S druge strane ako je tečnost praha slaba, kalupne šupljine se ne popunjavaju u potpunosti što loše utječe na kvalitetu proizvoda. Nakon postupka sinteriranja slabo tečenje može dovesti do deformacija proizvoda uslijed nejednolike gustoće materijala [21]. Sferne čestice praha imaju najbrži protok uslijed olakšanog klizanja čestice uz česticu zbog male količine dodirnih točaka s ostalim okruglim česticama. Suprotno tome kod dendritnih čestica taj broj točaka je veći, a time je i kretanje čestica otežano uslijed jačeg trenja [2].

Sposobnost sabijanja odnosi se na mogućnost postizanja gustog pakiranja čestica praha te obuhvaća dva procesa: komprimiranje praha i kompaktiranje praha. Komprimiranje praha odnosi se na mogućnost tlačenja praha tj. sposobnost praha da ga se zgusne uslijed djelovanja tlaka. Kompaktiranje pak podrazumijeva sposobnost praha da zadrži oblik nastao tijekom sabijanja u kalup sve do faze sinteriranja. Općenito bi se sklonost kompaktiranju mogla definirati kao minimalni pritisak potreban za proizvodnju sirovca postojanih dimenzija i oblika. Osim tlaka sposobnost sabijanja se može izraziti i preko gustoće sirovca nakon kompaktiranja [2].

Ključni utjecajni parametri o kojima ovisi uspješnosti kompaktiranja, posebice u hladnom stanju su [2]:

- nepravilan oblik čestica - olakšava međusobno blokiranje/zaglavljivanje čestica te na taj način osiguravaju veću čvrstoću sirovca,
- prividna gustoća - koja je rezultat dimenzija, oblika i gustoće čestica praha,
- tečenje materijala - ovisi o obliku, dimenzijama te prividnoj gustoći čestica praha.

Dva svojstva praha pritom su od presudnog utjecaja: prividna gustoća praha i plastičnost čestica praha. Mogućnost kompaktiranja praha direktno ovisi o prividnoj gustoći [2, 19, 20]. Niža prividna gustoća ukazuje na veći udio nepravilnosti oblika čestica ili manje čestice zbog čega se one međusobno lakše zaglavljuju i sudaraju pa je i kompaktnost bolja. Plastičnost čestica s druge strane može također utjecati na sposobnost kompaktiranja. Većom sposobnošću plastičnosti postiže se veće deformiranje čestica i popunjavanje udubljenja susjednih čestica zbog čega je ponovno osigurana bolja međusobna interakcija čestica.

Manja dimenzija čestica također povećava sposobnost kompaktiranja praha s obzirom da se korištenjem sitnijih čestica praha osigurava veći broj točaka kontakta na kojima dolazi do adhezije i hladnog navarivanja čestica. Iako u tom slučaju kompaktirani dio posjeduje veću gustoću to nije garancija postojanosti kompaktiranog oblika koji se može pri vađenju iz kalupa nekada i raspasti. Razlog tome je što je ponekad efekt površinskih karakteristika čestica jači od utjecaja njihove veličine na međusobno povezivanje. Čest primjer takvog reduciranja je ono koje nastaje uslijed formiranja oksida na površini čestica koje je kod prahova nekih reaktivnih materijala gotovo neizbježna pojava. Sposobnost komprimiranja materijala opisuje se stupnjem kompresije, omjerom volumena rastresenog/slobodnog praha i volumena konsolidiranog dijela. Poznavanje ovog omjera prvenstveno je važno pri dizajniranju kalupa za konsolidaciju prahova [2,19].

Sposobnost sinteriranja predstavlja sposobnost ojačanja veze između čestica uslijed zagrijavanja tijekom kojeg dolazi do smanjenja poroznosti i porasta gustoće materijala.

2.1.3. *Gustoća praškastih materijala*

Svojstva prahova koja su navedena direktno utječu na fizikalna svojstva konsolidiranog praškastog materijala poput *gustoće materijala, gustoće pakiranja i poroznosti*.

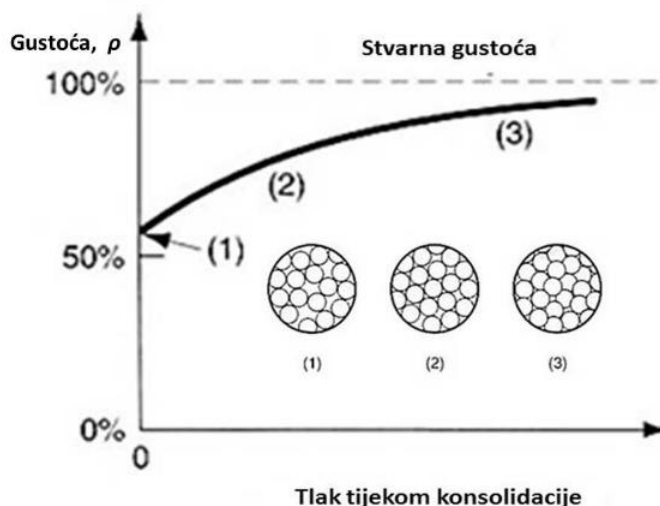
Gustoća kod praškastih materijala nije jednoznačno svojstvo već treba razlikovati [2]:

- stvarnu/teoretsku gustoću - masa neto volumena čestica praha. Neto volumen je volumen nakon taljenja i skrućivanja praha u krutinu bez pora
- prividnu gustoću - masa bruto volumena nasutih čestica praha. Bruto volumen je veći od neto volumena zbog prisutnosti praznih prostora između čestica. Prividna gustoća manja je od stvarne gustoće
- gustoća sirovca - gustoća nakon kompaktiranja obično nije zadovoljavajuća pa je potrebno provesti dodatni korak termo-mehaničke obrade tijekom koje se postižu jače veze između čestica praha. Gustoća u tom među stanju se zove gustoća sirovca (eng. *green density*) te je ona puno veća od gustoće praha prije kompaktiranja. Ona nije jednolika po volumenu i ovisi o pritisku pri kompaktiranju [2, 20].

Gustoća pakiranja materijala prilikom postupaka konsolidacije pri određenom pritisku u kalupu u velikoj mjeri ovisi o raspodjeli veličine čestice. Šira raspodjela veličine čestica osigurava lakše popunjavanje praznina prilikom pakiranja materijala. Pritom sitnije čestice popunjavaju praznine između velikih čestica u kontaktu. Time osiguravamo postizanje većih gustoća poluproizvoda prije sinteriranja ili konačnih proizvoda uslijed manjeg udjela pora. Ukoliko je pak preveliki udio sitnih čestica može doći do nepoželjnog smanjenja tečenja praha [2, 22].

Slika 6. prikazuje tijek promjena gustoće praškastog materijala prilikom konsolidacije:

- (1) početna gustoća praha,
- (2) porast gustoće praha uslijed pakiranja čestica praha,
- (3) gustoća nakon konsolidacije kao rezultat pakiranja i deformacije čestica praha [2].



Slika 6. Promjena gustoće praškastog materijala: (1) početna gustoća praha, (2) porast gustoće praha uslijed pakiranja čestica praha, (3) gustoća nakon konsolidacije kao rezultat pakiranja i deformacije čestica praha [2].

Bitna karakteristika prahova koju se može izraziti preko gustoća je faktor pakiranja. Izražava se kao omjer volumne i stvarne gustoće te je uvijek manji od 1. Ukoliko prah posjeduje široku raspodjelu promjera čestica one se mogu međusobno puno gušće slagati. Time se faktor pakiranja povećava. Osim raspodjelom čestica veći faktor pakiranja može se postići jačim tlakovima kompaktiranja. Njime omogućavamo gušće pakiranje materijala [2,21].

Poroznost je također pojam koji je usko vezan uz gustoću prahova a kvantificira se kao omjer pora u ukupnom volumenu materijala. Udio pora je pritom često teško točno definirati zbog nemogućnosti utvrđivanja prisutnosti pora unutar samih čestica praha. Poroznost materijala dobivenih metalurgijom praha ovisi ponajviše o početnoj veličini čestica prahova. Korištenjem manjih čestica osiguravaju se manje dimenzije pora, ali njihova količina u materijalu raste nakon konsolidacije. Rezultat konsolidacije prahova većih promjera čestica obično je manja količina pora, ali puno većih dimenzija [2].

2.1.4. Kompaktiranje i konsolidacija prahova

Kompaktiranje materijala je proces na kojeg utječu neke od karakteristika prahova kao što su oblik i promjer čestica te plastičnost čestica koja upravlja tečenjem praha [2, 19, 20]. Među navedenim parametrima prividna gustoća i plastičnost prahova najviše uvjetuju kvalitetno kompaktiranje. Niža prividna gustoća ukazuje na veći udio nepravilnosti oblika čestica i/ili manje dimenzije čestice zbog čega se čestice međusobno lakše zaglavljaju i sudaraju. Samim

time i kompaktiranje je bolje. Ukoliko je plastičnost izraženija čestice se lakše deformiraju i popunjavaju udubljenja susjednih čestica. Na taj način čestice osiguravaju bolju međusobnu interakciju [2].

Manja dimenzija čestica također povećava sposobnost kompaktiranja praha s obzirom da sitniji prah sadržava veći broj točaka kontakta na kojima dolazi do adhezije i hladnog navarivanja čestica. Iako u tom slučaju kompaktirani dio poprima veću gustoću, ona i dalje nije garancija postojanosti kompaktiranog oblika. Ponekad ipak dolazi do raspadanja kompaktiranog dijela uslijed dominacije površinskih karakteristika čestica nad utjecajem njihovih dimenzija. To je često slučaj kod primjene prahova materijala koji posjeduju visoki afinitet prema kisiku. Uslijed interakcije s kisikom dolazi do formiranja oksida na površini čestica. Takvi oksidi negativno utječu na metalurško povezivanje čestica tijekom kompaktiranja. Sposobnost komprimiranja materijala opisuje se stupnjem kompresije, omjerom volumena rastresenog/slobodnog praha i volumena konsolidiranog dijela. Poznavanje ovog omjera prvenstveno je važno pri dizajniranju kalupa za konsolidaciju prahova [2, 19].

Konsolidacija prahova kompleksan je proces te se odvija u dvije faze: faza brzo rastućeg porasta gustoće te faza deformacije čestica. Tijekom brzog porasta gustoće odvija se tečenje i promjena rasporeda čestica što dovodi do gušćeg slaganja. U fazi deformacije čestica veći pritisak dovodi do elastične i plastične deformacije čestica. Tijekom povećanja pritiska gustoća praškastog materijala se povećava uz istovremeno reduciranje poroznosti. Približavanjem čestica praha nastaje sve više mjesta međusobnog kontakta te s vremenom dolazi do deformacijskog očvrnuća materijala. Pri nižim tlakovima prešanja dominira trenje među česticama dok pri srednjim tlakovima dolazi do elastične i plastične deformacije čestica praha koje uzrokuje međusobno mehaničko navarivanja čestica. Posljedica toga je porast gustoće sirovca. Kod duktilnih prahova s tlačenjem dolazi do povećanja kontaktnih točaka između čestica, dok kod čestica krhkog materijala dolazi do pucanja čestica na mjestima visokog kontaktnog pritiska. Pri najvišim tlakovima sile kroz dio postaju izotropne te se konsolidacija odvija sve do trenutka kada više nema međusobno povezanih pora te se daljnja deformacija odvija isključivo u elastičnom području.

Jedan od ključnih parametara metalurgije praha je odabir procesa konsolidacije te ostala svojstva konačnog materijala uvelike ovise o njemu. Tijekom procesa konsolidacije prethodno pripremljenu smjesu prahova se pod djelovanjem tlaka i/ili temperature oblikuje u

određeni oblik. Na taj način se proizvodi gotovi proizvod ili pred oblik koji se zatim može podvrgnuti dodatnim postupcima u svrhu jačeg povezivanja komponenti [2, 23].

Ključni utjecajni parametri o kojima ovisi uspješnosti kompaktiranja, posebice u hladnom stanju su [2]:

- nepravilan oblik čestica - olakšava međusobno blokiranje/zaglavljivanje čestica te na taj način osiguravaju veću čvrstoću sirovca,
- prividna gustoća - koja je rezultat dimenzija, oblika i gustoće čestica praha,
- tečenje materijala - ovisi o obliku, dimenzijama te prividnoj gustoći čestica praha.

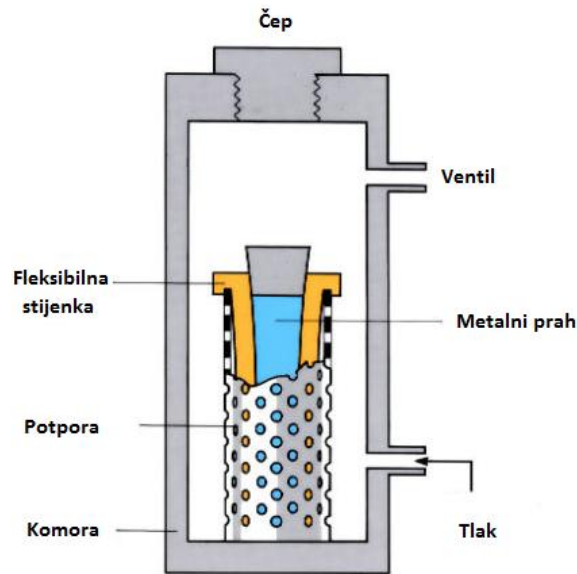
Alati koji se koriste za konsolidaciju prahova moraju biti konstruirani na način da podnesu visoke tlakove i temperature te posjeduju visoku otpornost na trošenje. Postoje mnogi postupci koji se koriste za konsolidaciju materijala no najčešći su pritom :

- hladno izostatsko prešanje (eng. *cold isostatic pressing, CIP*)
- vruće prešanje, vruće izostatsko prešanje (eng. *hot isostatic pressing, HIP*)
- ekstrudiranje.

2.2. Hladno izostatsko prešanje (/CIP postupak)

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 kutom 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. Dakle, hladno izostatsko prešanje, *CIP*, je postupak kompaktiranja praha primjenom pritiska jednolično iz svih smjerova i najvažnija je metoda kompaktiranja u metalurgiji praha [17, 24,25, 26].

Na slici 7. nalazi se shematski prikaz alata za *CIP* postupak. Sastoji se od: komore, potpore, fleksibilne stjenke, ventila i čepa. Na donjem otvoru narinut je tlak, dok se unutar stjenke nalazi metalni prah.



Slika 7. Shema alata za CIP postupak [27].

Tijekom procesa zgušnjavanja kalup se pomiče zajedno s prahom, posljedica čega je smanjenje utjecaja trenja. Upravo zbog smanjenja utjecaja trenja postižu se bolje usmjerene 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 [17, 26].

Kao prijenosni mediji za tlak koriste se različiti materijali, a to su: tekućine (voda, ulje), inertni plinovi te ostali mediji (guma, plastika, metal).

Osnovni kriteriji za izbor medija kojim će se provesti hladno izostatsko prešanje su [17]:

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

Da bi CIP postupak bio što efikasniji, komore u kojima se nalazi prah moraju zadovoljiti neke osnovne zahtjeve, kao što su [17]:

- 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 [17].

2.2.1. Prednosti i nedostaci *CIP*-a

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

- u većini slučajeva postiže se više vrijednosti gustoća od drugih postupaka,
- gustoće otpresaka su vrlo slične u svim pravcima i ovise strogo o obliku i veličini komada koji se preša,
- dobivaju se više čvrstoće prešanih komada,
- 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,
- ne dolazi do deformiranja i pucanja materijala u procesu sinteriranja,
- 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.

Nedostatci CIP-a su [17]:

- 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.

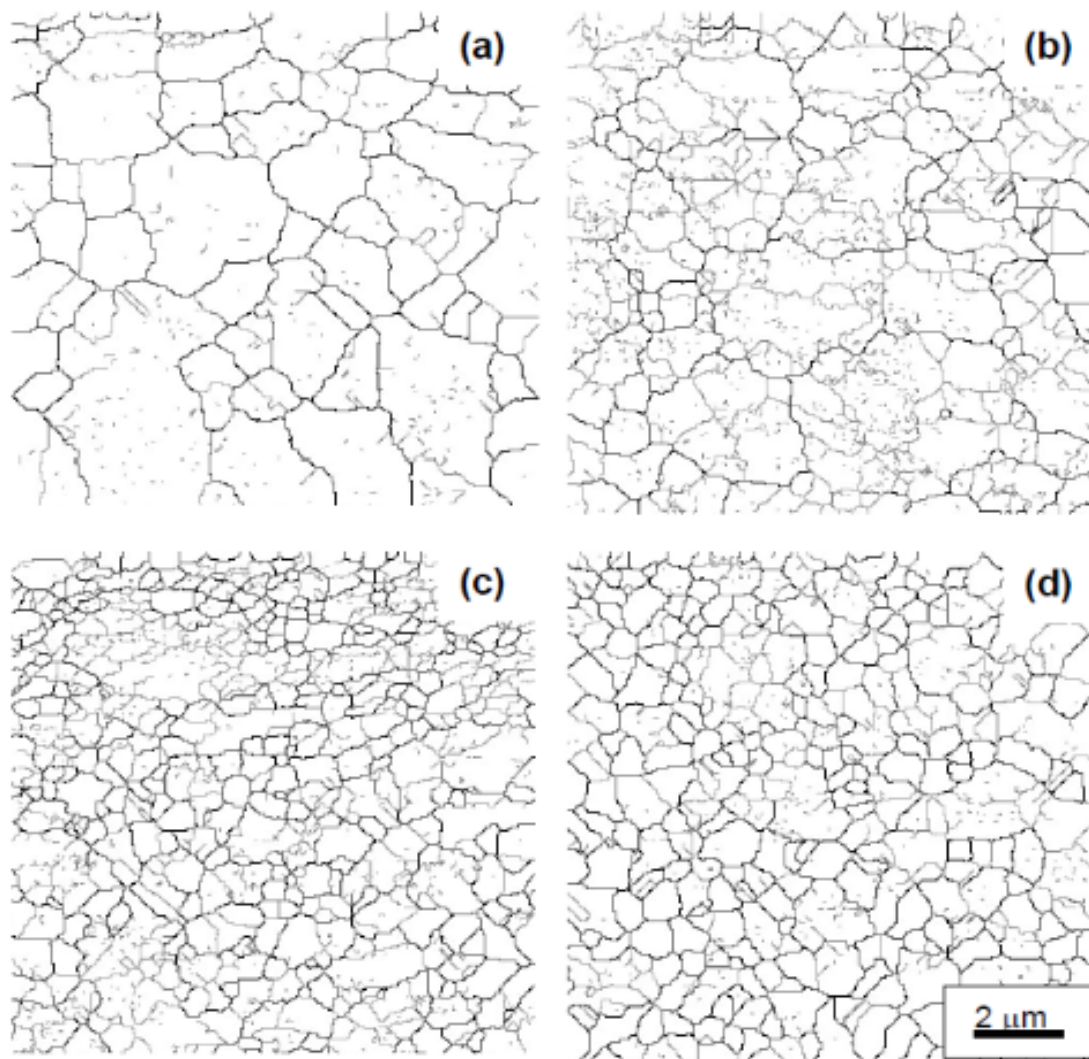
Danas se izostatsko prešanje na sobnoj temperaturi primjenjuje za kompaktiranje prahova: tvrdih metala, čistog volframa te legura na bazi volframa, teških metala, materijala za električne kontakte, legura aluminija, brzoreznih čelika, legura na bazi željeza i superlegura [17, 24].

2.3. ECAP postupak

2.3.1. Plastična deformacija i njene značajke

Plastičnost je svojstvo nekih materijala da pod djelovanjem dovoljno velike sile mijenjaju oblik, koji gotovo u potpunosti trajno zadržavaju i nakon prestanka djelovanja sile (plastična deformacija). Temelj za poboljšavanje mehaničkih svojstava metalnih materijala je usitnjavanje mikrostrukture. Postizanje sitnije mikrostrukture moguće je postići na dva načina: toplinskom obradom ili plastičnom deformacijom. Značajna plastična deformacija (eng. *SPD - Severe Plastic Deformation*) je pojam koji označava grupu tehnika za obradu metala. Takve tehnike uključuju troosno tlačno naprezanje deformiranog materijala i veliku smičnu deformaciju. U takvim uvjetima dolazi do velikog povećanja gustoće dislokacija i nastanka sitnozrnate mikrostrukture materijala obratka, gdje se postiže izrazito sitna veličina zrna. Tako je npr. uobičajena veličina zrna kod standardnih industrijskih metala u rasponu od 10 μm do 100 μm , dok veličina zrna kod *SPD-a* može biti između 100 nm i 500 nm [28, 29]. Na slici 8. prikazano je usitnjene zrna: a) prije prolaza kroz alat, b) jedan prolazak kroz alat, c) dva prolaska kroz alat, d) više prolazaka kroz alat [30].

Postizanje velike plastične deformacije nije uvijek lako ostvarivo, ponajviše jer prilikom velikih sila i naprezanja može doći do pucanja materijala ili alata. Zbog toga nisu svi materijali pogodni za *SPD* obradu.



Slika 8. Usitnjenje zrna uslijed prolaska kroz alat: a) prije prolaza, b) jedan prolazak, c) dva prolaska, d) više prolazaka [30].

Jedan od najvažnijih postupaka značajne kutne deformacije (eng. *Severe Plastic Deformation, SPD*), na kojemu su provedena mnoga istraživanja je postupak kutne ekstruzije (eng. *Equal channel angular pressing – ECAP*). Postupak je prvi puta demonstriran i opisan u znanstvenom radu V.M. Segala sedamdesetih godina prošlog stoljeća u bivšem Sovjetskom savezu (Minsk – Bjelorusija), ali svoju primjenu je pronašao tek kasnije.

ECAP, kao i ostali *SPD* postupci, specifičnim načinom deformiranja materijala ostvaruje ekstremno smanjenje kristalnih zrna koje se odvija na sobnoj ili povišenoj temperaturi, ovisno o vrsti materijala na kojem se provodi postupak. Takav učinak ni približno nije moguće ostvariti konvencionalnim postupcima toplinske obrade ili plastične deformacije.

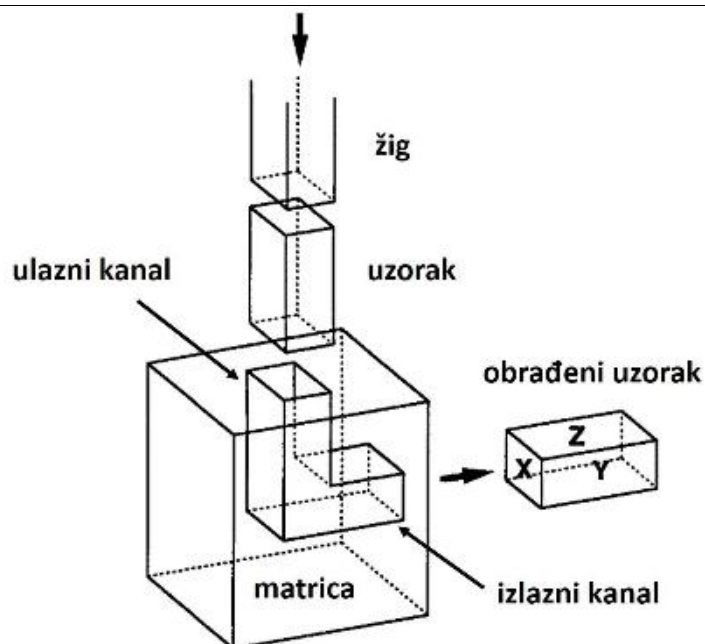
2.3.2. Osnovni princip izvođenja procesa

Princip *ECAP* -a prilično je jednostavan, kao i alat potreban za njegovu provedbu: materijal koji se želi obraditi istiskuje se žigom kroz matricu koja se sastoji od ulaznog kanala spojenog pod određenim kutom (najčešće 90°) s izlaznim kanalom, poprečni presjek oba kanala jednak je poprečnom presjeku uzorka materijala koji se obrađuje. Shematski prikaz alata za kutnu ekstruziju prikazan je na slici 9. Uzorak materijala prije *ECAP* -a obrađuje se odvajanjem čestica na mjeru koja odgovara dimenzijama kanala matrice alata. Žig pritišće uzorak kroz ulazni kanal i prelaskom u izlazni kanal, zbog određenog kuta između kanala, uzorak se plastično deformira i podvrgnut je smičnoj deformaciji. Jasno je za zaključiti da se poprečni presjek uzorka neće promijeniti nakon izlaska iz matrice. Stoga, *ECAP* se potpuno razlikuje od klasičnog procesa obrade metala ekstruzijom, gdje poprečni presjek uzorka zasigurno doživljava promjenu. U praksi, zgodno je definirati tri ravnine povezane s uzorkom materijala kod *ECAP* -a, te su ravnine prikazane na slici 7. Ravnina X okomita je na uzdužnu os uzorka, dok su ravnine Y i Z paralelne sa bočnom i gornjom stranicom ispitnog uzorka, gledajući nakon izlaska iz matrice alata [28, 29, 30].

S obzirom da se poprečni presjek ispitnog uzorka nakon prolaska kroz alat ne mijenja, otvorena je mogućnost ponavljanja procesa beskonačno mnogo puta. Pa se tako postupak redovito provodi u više faza jer se na taj način postiže ekstremno visok ukupni stupanj deformacije.

Faktori koji najviše utječu na karakteristike postignute mikrostrukture procesom kutne ekstruzije su [30]:

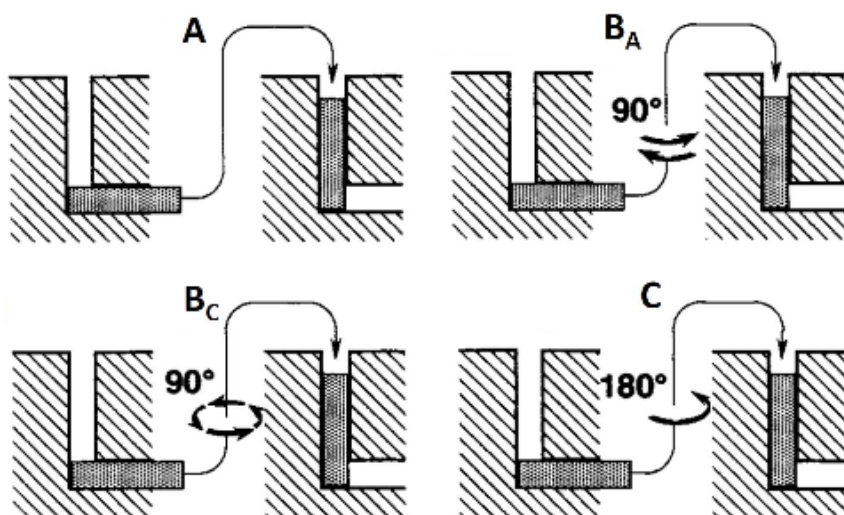
- način izvođenja kutne ekstruzije,
- kut između ulaznog i izlaznog kanala,
- brzina ekstruzije (brzina žiga),
- radna temperatura.



Slika 9. Shematski prikaz alata za kutnu ekstruziju [30].

Način izvođenja kutne ekstruzije

ECAP postupak se može ponavljati, odnosno može se odvijati u više faza, što znači da se uzorak može zakretati te ponovo ekstrudirati. Cilj takve promjene zakretanja uzorka među pojedinim fazama procesa je aktiviranje različitog sistema smične deformacije. Četiri vrste izvođenja kutne ekstruzije, tj. putanje uzorka, dokazale su se kao najinteresantnije: putanja A, putanja B_A, putanja B_C i putanja C; prikazane na slici 10. [28, 30].



Slika 10. Prikaz različitih putanja kutne ekstruzije [30].

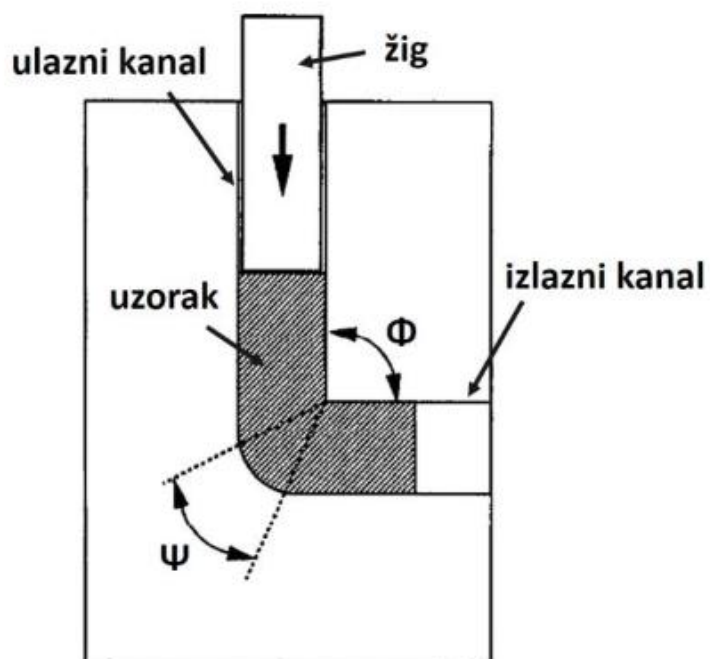
Također postoje i različite varijante zakretanja uzorka, ovisno o broju prolaza kroz alat. Takve kombinacije prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Načini rotacije uzorka ovisno o broju prolaza [31].

Način zakretanja uzorka	Broj prolaska						
	2	3	4	5	6	7	8
A	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°
B _A	90° ↙	90° ↘	90° ↙	90° ↘	90° ↙	90° ↘	90° ↙
B _C	90° ↙	90° ↙	90° ↙	90° ↙	90° ↙	90° ↙	90° ↙
G	180°	180°	180°	180°	180°	180°	180°
B _A -A	90° ↙	0°	90° ↘	0°	90° ↙	0°	90° ↘
B _C -A	90° ↙	0°	90° ↙	0°	90° ↙	0°	90° ↙

Kut između ulaznog i izlaznog kanala

Kut između ulaznog i izlaznog kanala (Φ) također utječe na karakteristike mikrostrukture procesom kutne ekstruzije. Isto tako, postoji i mala ovisnost vanjskog kuta (Ψ). Istraživanja su pokazala da deformacija iznosi ~ 1 kada kut Φ iznosi 90° za sve vrijednosti Ψ . Položaj kutova prikazan je na slici 11. [30].

Slika 11. Kutovi Φ i Ψ kod kutne deformacije [30].

Brzina pritiskanja (brzina žiga)

Za provođenje kutne ekstruzije potreban nam je žig, a njegova brzina utječe na mikrostrukturne promjene u samom uzorku.. Žig je stroj koji ostvaruje pritisak na osnovni materijal. Najčešće je hidraulički, što znači da kontrole brzine nema ili je teško podesiva odnosno vrlo loša [27].

Radna temperatura procesa

Prednosti povećanja radne temperature kod procesa kutne deformacije su manji radni tlakovi kojima smanjujemo opasnost od pucanja alata i materijala. Negativna strana je povećanje kristalnog zrna odnosno što nam je zrno veće, to nam je potrebno više prolaza za postizanje traženih mehaničkih svojstava (smanjenje čvrstoće materijala). Povećanje temperature tijekom kutne ekstruzije posebice primjenjujemo kod obrade tvrdih materijala, gdje su nam naprezanja velika.

2.3.3. Prednosti postupka

ECAP postupak ima mnoge prednosti, a neke od njih su:

- postiže se ravnomjerna struktura,
- poboljšavanje mehaničkih svojstava,
- postižu se visoke vrijednosti efektivne deformacije nakon jednog prolaza,
- velika ukupna deformacija nakon više prolaza,
- nema promjene i suženja poprečnog presjeka,
- postizanje željenih mikrostrukture prilikom kutne deformacije uslijed precizne kontrole pravca smicanja,
- mogućnost promjene ravnina smicanja za vrijeme više prolazne obrade,
- proces se može lako izvesti na standardnoj opremi za obradu deformiranjem poput preša koje ne zahtijevaju vrlo velike sile pritiska.

2.4. Metode karakterizacije

2.4.1. Priprema uzoraka

Metalografija se bavi analizom strukture materijala .Pri tome se analizira makrostruktura (okom ili stereomikroskopom) i/ili mikrostruktura (na svjetlosnom ili elektronskom mikroskopu). Također to je znanost o razvijanju strukture.

Priprema uzorka za analizu sastoji se od više koraka:

- Izrezivanje,
- Ulijevanje uzoraka,
- Brušenje,
- Poliranje,
- Nagrizanje.

Izrezivanje

Prvi korak u analizi mikrostrukture je izrezivanje dijela koji analiziramo i to vrlo preciznim i specijaliziranim alatima i napravama (dijamantne ploče) ili napraviti uzorak od materijala istovjetnog kao i materijal dijela koji analiziramo.

Ulijevanje uzorka u polimernu masu

Uzorak ulijevamo u polimernu masu iz više razloga. Jedan od njih je da zaštiti uzorak od vanjskih uzroka, drugi je taj da dobivamo uniformni oblik uzorka za automatsku pripremu na strojevima za brušenje/poliranje i daljnju obradu i analizu. Također, na ulivenom uzorku se mogu bolje analizirati rubovi na kojima bi nam inače razne greške mogle promaknuti. Uzorke ulijevamo u polimernu masu koja može biti duromerna ili plastomerna . Polimerna masa s kojom ulijevamo uzorak mora imati što manju kontrakciju kako nam se uzorak ne bi odvojio od mase i tako onemogućio analizu na mikroskopu. Poželjna je što jača adhezija kako bi se polimerna masa što čvršće zalijepila za uzorak. Nužna je i ista otpornost na abraziju kao kod uzorka kako nam se kod brušenja ne bi dogodilo da imamo udubina ili izbočine na uzorku ili na masi. Masa mora imati mogućnost poliranja. Na slici 12. je uređaj za ulijevanje uzorka.



Slika 12. Uređaj za ulijevanje uzoraka u polimernu masu.

Brušenje

Bušenjem nastojimo skinuti sloj prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida i plastično deformiranog sloja na uzorku, kako bi nam ostao materijal koji je referentan materijalu koji se ispituje. Na slici 13. prikazan je jedan od uređaja za brušenje uzoraka na FSB-u.

Parametri brušenje jesu sljedeći:

- Vrsta brusnog papira,
- Kemijski sastav abraziva,
- Zrnatost i oblik abraziva,
- Sredstvo za podmazivanje,
- Sila brušenja,
- Vrijeme brušenja,
- Brzina okretanja brusnog diska.



Slika 13. Uređaj za brušenje uzoraka.

Poliranje

Poliranjem uzorak dovodimo do zrcalnog sjaja. Radi se na istom principu kao i kod brušenja, ali s manjom veličinom abrazivnih čestica koje daju sjajnu, glatku površinu. U poliranom stanju analiziramo porozitet, nemetalne uključke i pukotine. Na slici 14. prikazan je uređaj za poliranje uzoraka na FSB-u.



Slika 14. Uređaj za poliranje.

Nagrivanje (jetkanje)

Nagrivanje uzorka je postupak selektivnog korodiranja površine s namjerom da se istakne mikrostruktura uzorka. Na ovaj način možemo vidjeti kristalna zrna i ostale karakteristike materijala nevidljive u nenagriženom stanju. Parametri za nagrivanje su sredstvo za nagrivanje, vrijeme, temperatura ili električna struja.

Prema tome postoje i razni postupci nagrivanja:

- Kemijsko nagrivanje –obavlja se na čelicima, lakim i obojenim materijalima. Čelike nagrivate u 3% nitalu (3% HNO₃+ alkohol),
- Elektrolitičko nagrivanje –postupak kojim se nagrivate nehrđajući čelici,
- Obojeno nagrivanje – svako zrno oboji se u drugu boju, koristi se za analizu granica zrna, ali otežava analizu mikrostrukture,
- Termičko nagrivanje–koristi se za keramiku.

2.4.2. Analiza svjetlosnim mikroskopom

Svjetlosni mikroskop je instrument koji daje uvećane slike bliskih predmeta, koji se ne bi mogli promatrati golim okom. Snop svjetlosti osvjetljava objekt koji promatramo te zatim prolazi kroz optički sustav mikroskopa koji omogućuje stvaranje njegove povećane slike. Optički sustav mikroskopa građen je od niza leća, a može se podijeliti na dva osnovna dijela: okular i objektiv. Objektiv je građen od sustava leća, a okrenut je prema predmetu (objektu) koji promatramo. Kroz okular se gleda u mikroskop i također je građen od sustava leća. Svjetlost kojom osvjetljavamo predmet prolazi kroz tzv. kondenzator koji može biti građen od jedne ili više leća, a njegova je uloga da sabire zrake svjetlosti na uzorku koji promatramo kako bi on bio što bolje osvjetljen. Svjetlost ulazi u leće objektiva koje stvaraju prvu povećanu sliku predmeta. Leće okulara imaju ulogu da još više povećaju sliku predmeta koju daje objektiv. Moderni svjetlosni mikroskopi mogu postići povećanje od 1.000x te omogućavaju oku da razluči objekte koji su međusobno udaljeni i do 0,0002 mm [32].

Na slici 15. prikazan je svjetlosni invertni mikroskop Olympus GX51F-5 koji je korišten u analizi uzoraka u radu, a nalazi se u laboratoriju za materijalografiju.

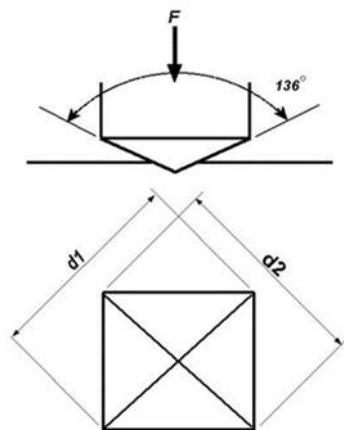


Slika 15. Svjetlosni invertni mikroskop Olympus GX51F-5.

2.4.3. Ispitivanje tvrdoće prema metodi Vickers

Mikrotvrdoća prema metodi Vickers određuje se utiskivanjem penetratora u uzorak. Penetrator je četverostrana istostranična piramida izrađena od dijamanta s vršnim kutem od 136° prikazana na slici 16. Utiskivanje se vrši određenom silom i označava se brojem iza oznake HV. Taj broj predstavlja silu kojom indenter pritišće podlogu koju se ispituje. Za određivanje mikrotvrdoće koriste se sile manje od 2 N. Ispitivanja su pokazala da izmjerene vrijednosti tvrdoće nisu jednake za sve promatrane sile. Tako kod opterećenja sa silama manjim od 20 N vrijednosti tvrdoća nisu jednake onima koje su izmjerene kod opterećenja sa silama višim od 20 N. Zbog navedenog ovi rezultati nisu usporedivi s tvrdoćama dobivenim ispitivanjima pri visokim opterećenjima [33].

Na slici 16. prikazan je vršni kut i otisak penetratora Vickersovog tvrdomjera.



Slika 16. Vršni kut i otisak penetratora Vickersovog tvrdomjera [34].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada uzeti su prahovi različitog kemijskog sastava koji su prvo podvrgnuti hladnom izostatskom prešanju (*CIP* postupku), te zatim *ECAP* postupku. Na dobivenim uzorcima međusobno je uspoređena mikrostruktura i tvrdoća, te doneseni su odgovarajući zaključci.

3.1. Prahovi

U ovom istraživanju korišteno je 6 različitih vrsta prahova od kojih je napravljeno po 6 uzoraka. Svi prahovi su na bazi cinka uz male dodatke drugih legirnih elemenata.

Kemijski sastav dobivenih prahova:

- 1) Zn
- 2) Zn + 0,5% Mg
- 3) Zn + 1% Mg
- 4) Zn + 2% Mg
- 5) Zn + 1% Mg + 1% Cu
- 6) Zn + 1% Mg + 1% Ti

Na slici 17. nalaze se bočice s prahovima na kojima su oznake kemijskog sastava.

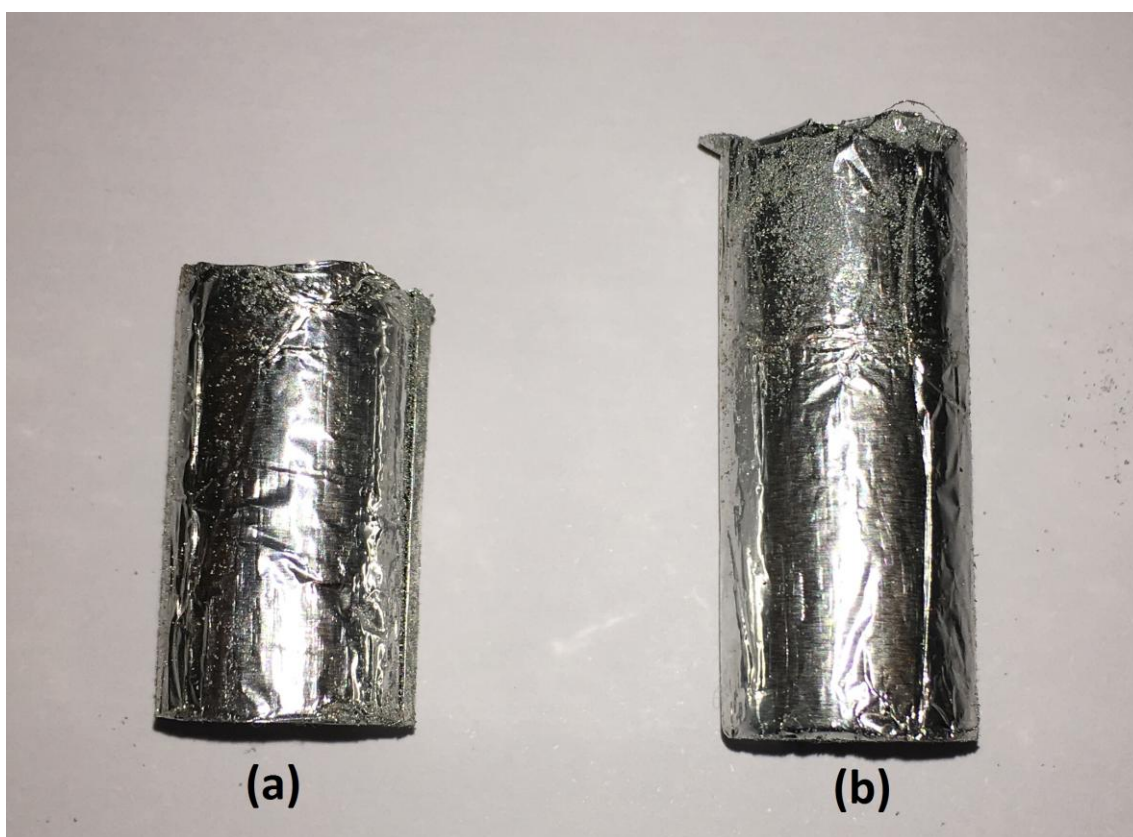


Slika 17. Bočice s prahovima na kojima su označeni kemijski sastavi.

3.2. Konsolidacija uzoraka

Od svakog praha napravljena su po dva uzorka. Prvi uzorak podvrgnut je samo hladnom izostatskom prešanju (*CIP* postupku), dok je drugi uzorak podvrgnut hladnom izostatskom prešanju (*CIP* postupku) i *ECAP* postupku. Time smo mogli usporediti mikrostrukturu i svojstva uzoraka prije i nakon *ECAP* postupka. Epruvete su cilindričnog oblika, a promjer prvog uzorka nakon konsolidacije (prije hladnog izostatskog prešanja) je 16 mm i visina 30 mm, a promjer drugog uzorka je 16 mm te visine 40 mm.

Na slici 18. prikazane su epruvete od aluminijske folije u koje je stavljen prah i rađeni uzorci. Pod (a) je epruveta za prvi uzorak, dok je pod (b) epruveta za drugi uzorak.



Slika 18. Epruvete za prah od aluminijske folije: a) za *CIP* uzorak, b) za *ECAP* uzorak.

Prahovi su kompaktirani u drvenom alatu koji je prikazan na slici 19. pomoću aluminijske folije. Dimenzije alata su promjer 16 mm i visina 40 mm.



Slika 19. Prah zamotan u foliju pomoću drvenog kalupa.

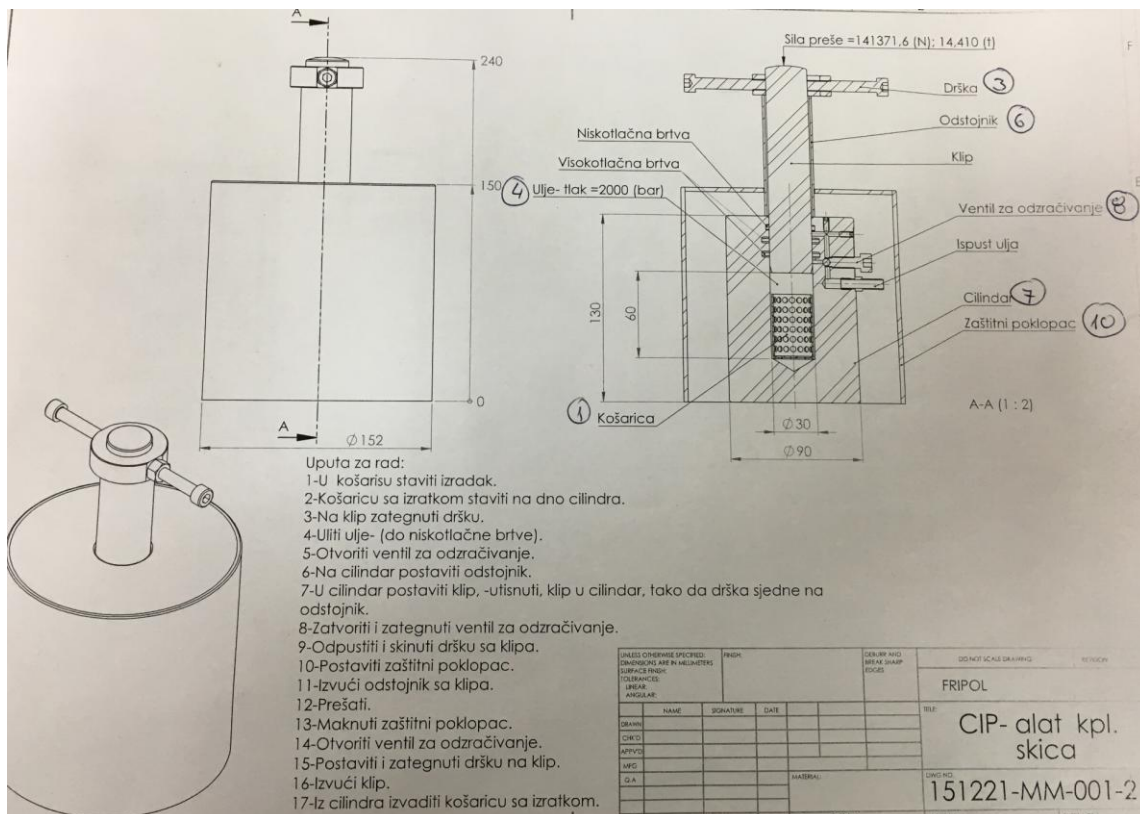
Nakon što su prahovi konsolidirani u aluminijskim folijama, zaštićeni su elastomernim vrećicama kako prilikom hladnog izostatskog prešanja ne bi došlo do interakcije uzorka i njegove okoline.

3.3. Hladno izostatsko prešanje (*CIP* postupak)

Za hladno izostatsko prešanje ili *CIP* postupak korišten je alat koji je prikazan na slici 20. , te tehnički crtež prikazan na slici 21. U alat su stavljeni uzorci (jedan po jedan) te su prešani na 60 tonskoj preši (slika 22.) sa 14 tona u vremenu od 10 sekundi. Tlak koji se razvije oko uzorka uslijed 14 tona je veći od 2000 bara. Velikim pritiskom dimenzije uzorka su se smanjile te su se uzorci djelomično deformirali zbog sabijanja čestica praha (slika 23). Dimenzije prvog uzorka smanjene na promjer 16,5 mm i visinu 20 mm, a drugog uzorka na promjer 13,5 mm i visinu 30 mm.



Slika 20. Alat za CIP.



Slika 21. Tehnički crtež alata za CIP.



Slika 22. Preša korištena za CIP.



Slika 23. Uzorci nakon CIP-a.

3.4. ECAP postupak

Nakon *CIP* postupka napravljeno je *ECAP*-iranje. *ECAP*-iranje je postupak provlačenja uzoraka kroz alat (koji ima oblik slova „L“) s ciljem dobivanja boljih mehaničkih svojstava. Kako bi povećali silu provlačenja uzoraka kroz alat, koristili smo protusilu sa aluminijskim valjčićima koji su prikazani na slici 25., Njihove dimenzije odgovaraju dimenzijama alata od vučenog aluminijskog obrađenog na tokarilici. Minimalni pritisak za vrijeme postupka bio je 10 tona, a brzina provlačenja 4 mm/s. Uzorci su provlačeni jedan za drugim, a između njih stavljen je aluminijski kao bi ostvarili veću silu i spriječili dodir između uzoraka. Na slici 24. prikazan je alat i preša za *ECAP*-iranje. Nakon provedenog postupka uzorci su izvađeni iz alata (slika 26).



Slika 24. Alat i preša za *ECAP*-iranje.



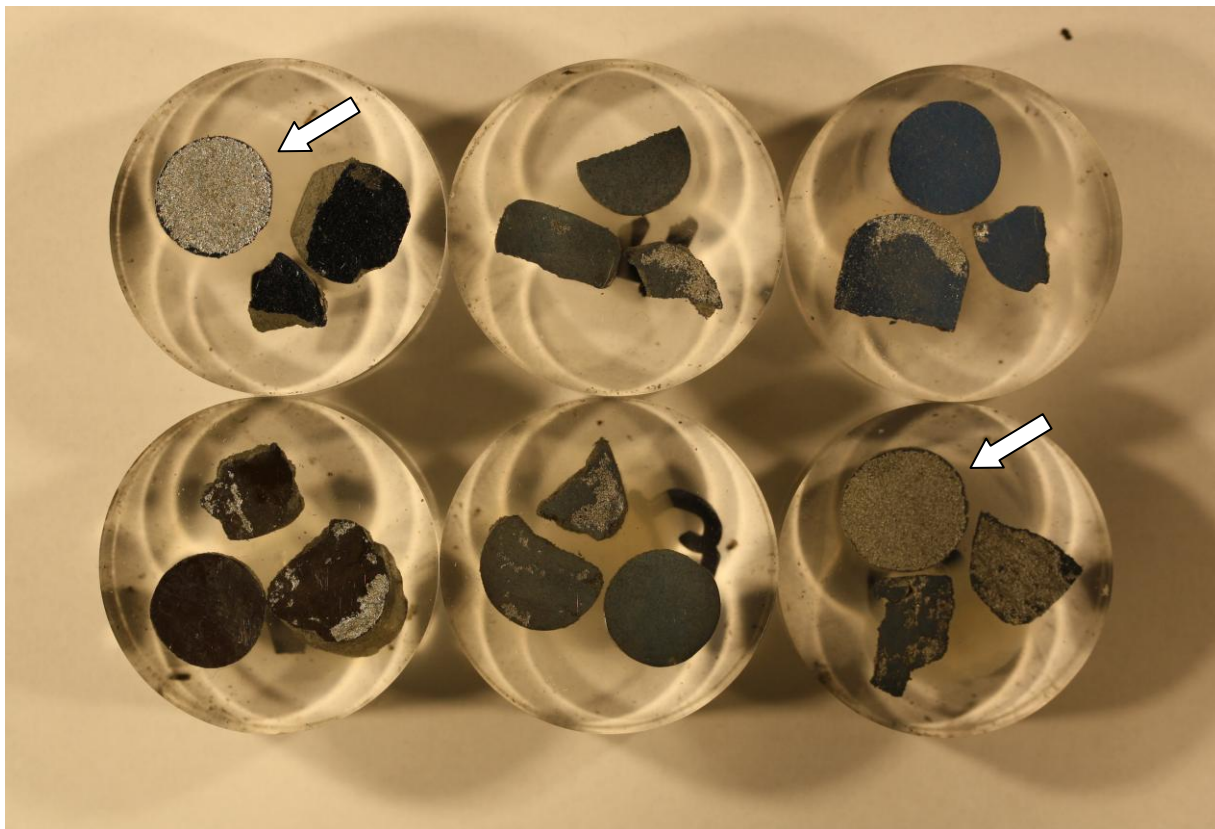
Slika 25. Aluminijski valjčići za ostvarenje protusile.



Slika 26. Izbacivanje ECAP-iranih uzoraka iz alata.

3.5. Analiza mikrostrukture i tvrdoće uzoraka

Nakon *ECAP*-iranja slijedila je analiza mikrostrukure. Od svakog materijala napravljena su po 3 uzorka. Jedan uzorak je hladno izostatski prešan, dok su drugi i treći *ECAP*-irani u dva međusobno okomita presjeka,. Na slici 27. vidljivi su svi uzorci koji su pripremljeni za daljnju analizu.



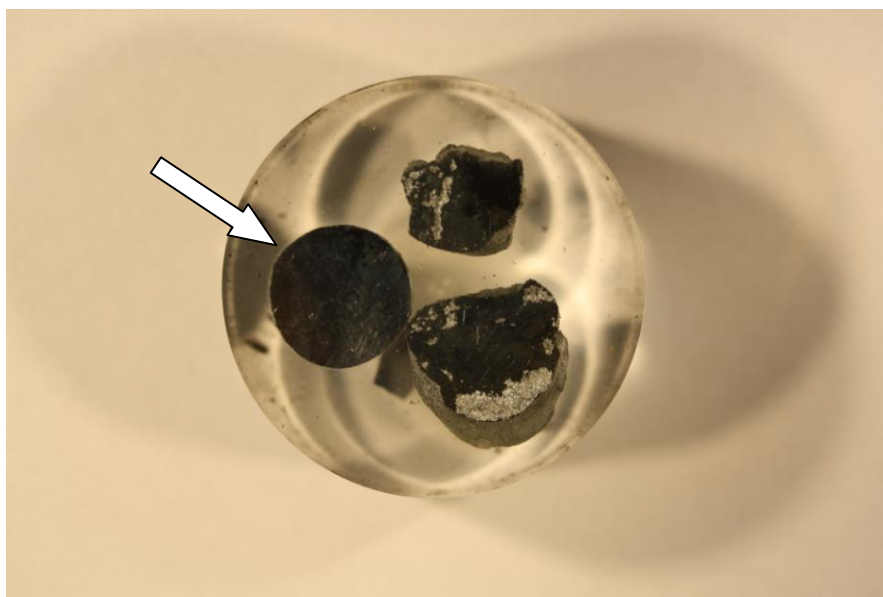
Slika 27. Uzorci pripremljeni za daljnju analizu.

Na pojedinim uzorcima je vidljiva i strelicama označena hrapavost površine po cijelom presjeku. Hrapavost se najviše javila na uzorcima koji su uz cink sadržavali i magnezij. Magnezij se brušenjem dijelom otkidao a dijelom se otopio uslijed izloženosti sredstvu za hlađenje tijekom brušenja, te se takve površine nisu mogle dobro pripremiti, a samim time ni dalje analizirati.

3.5.1. Analiza uzorka 1 - Zn

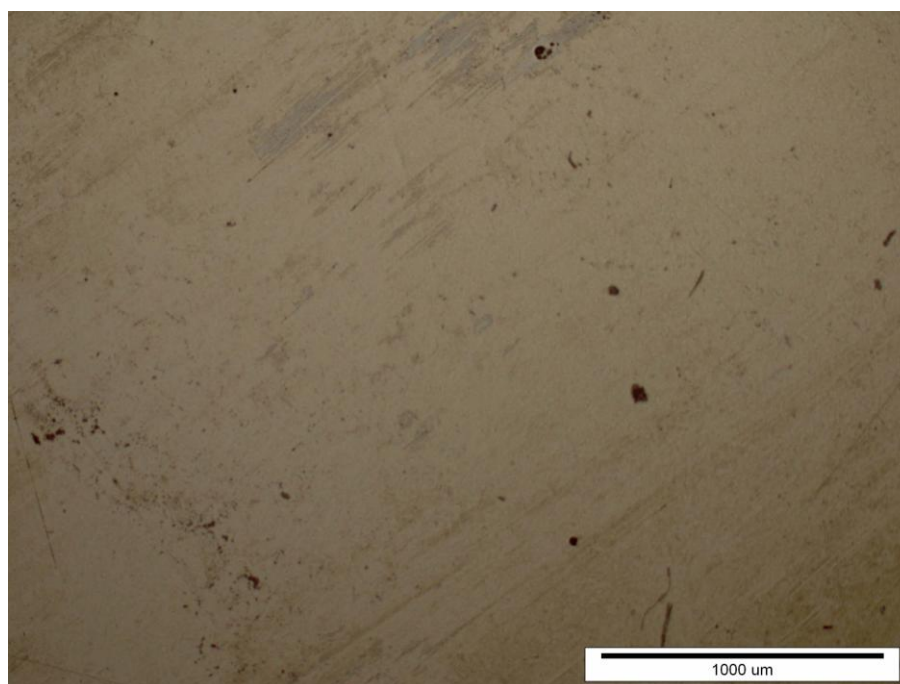
Uzorak 1 koji je analiziran u svom kemijskom sastavu sadrži cink.

Na slici 28. prikazan je uzorak 1 u polimernoj masi, a strelicom je označen *CIP*-ani dio, dok su preostala dva *ECAP*-irani dijelovi prerezani u uzdužnom i poprečnom smjeru.

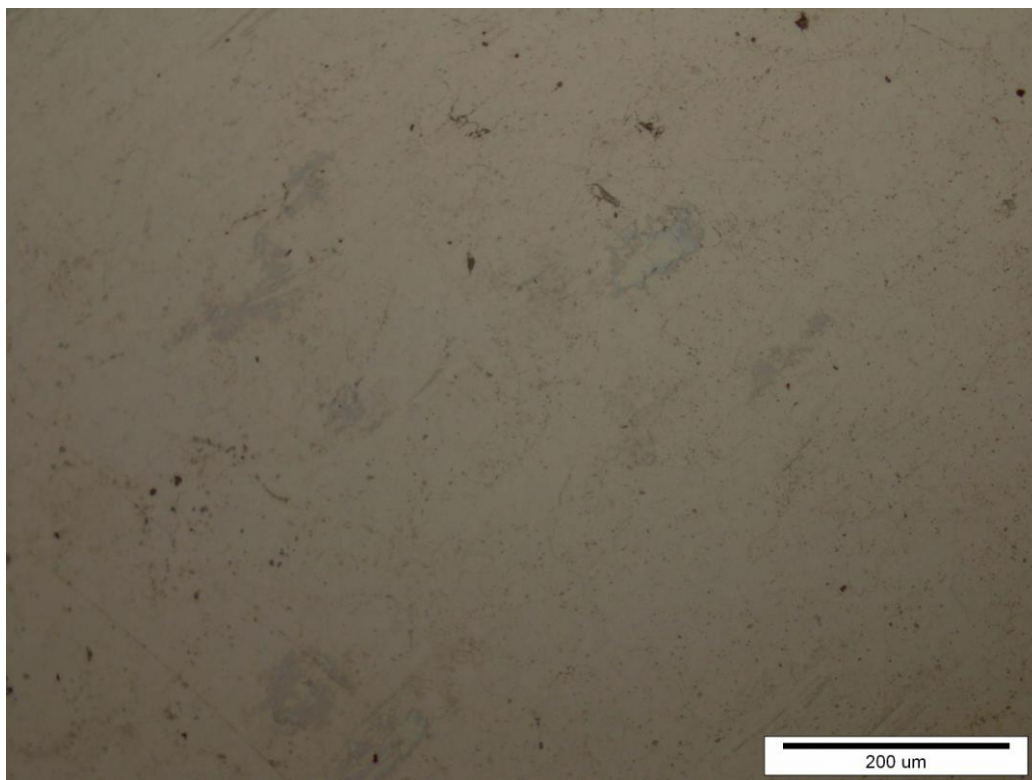


Slika 28. Uzorak 1- Zn.

Na slikama 29. i 30. vidljiva je mikrostruktura nakon *CIP* postupka.

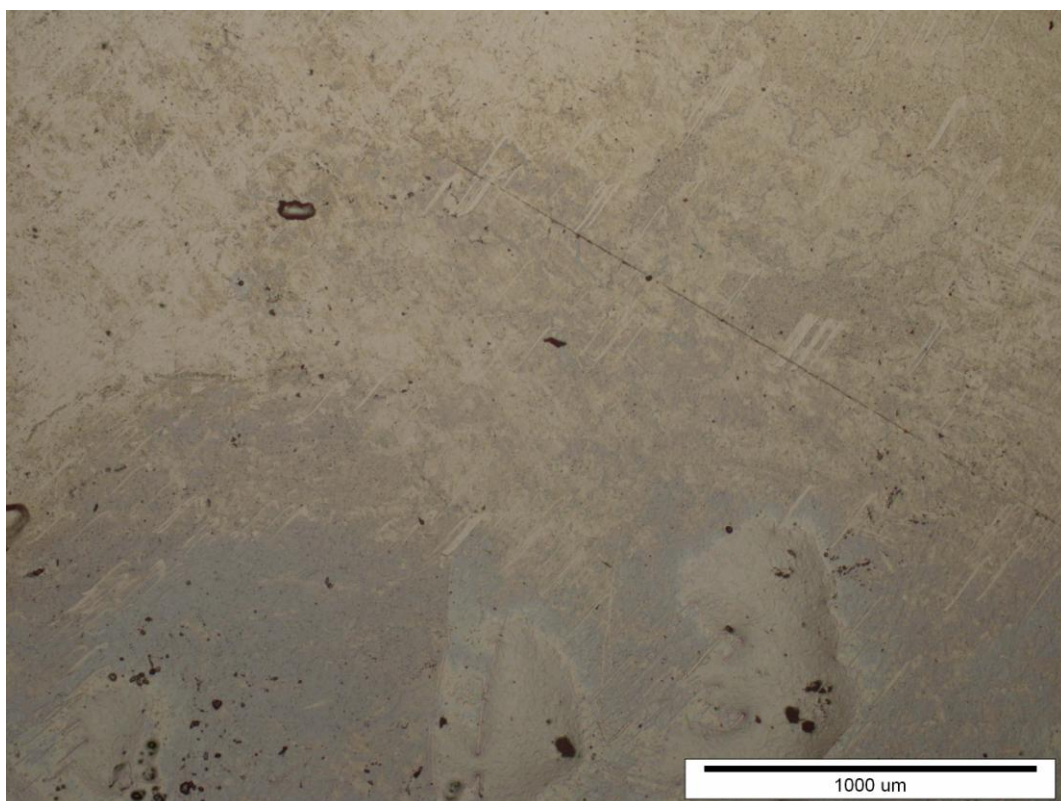


Slika 29. Mikrostruktura uzorka 1 nakon *CIP* postupka.

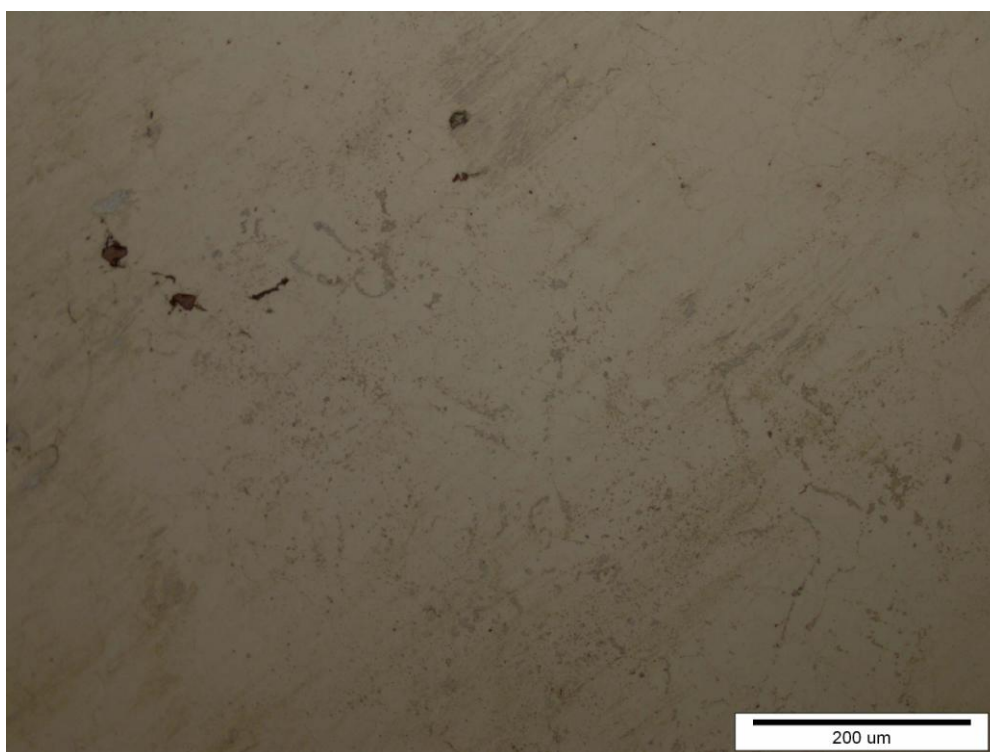


Slika 30. Mikrostruktura uzorka 1 nakon *CIP* postupka, veće povećanje.

Na slikama 31. i 32. prikazana je mikrostruktura uzorka 1 nakon provedenog *ECAP*-iranja.



Slika 31. Mikrostruktura uzorka 1 nakon *ECAP* postupka.



Slika 32. Mikrostruktura uzorka 1 nakon *ECAP* postupka, veće povećanje.

U tablici 4. prikazani su rezultati mjerenja tvrdoće. Vrijednosti tvrdoće u nekim dijelovima su bile premale da bi se mogle očitati te su stoga označene kao premale vrijednosti.

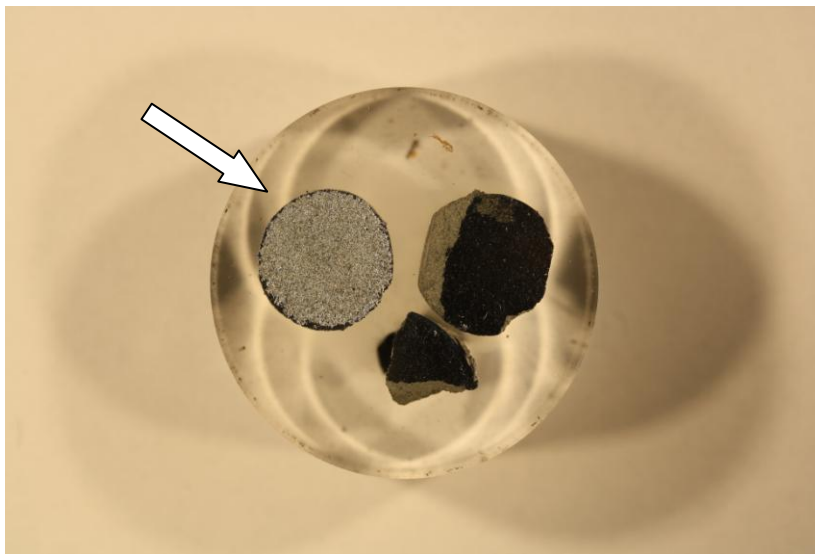
Tablica 4. Vrijednosti tvrdoće uzorka 1.

	tvrdoća, HV0,2	srednja vrijednost
<i>CIP</i>	44,3	41,4 HV0,2
	premala vrijednost	
	39,7	
<i>ECAP 1</i>	44,6	44,6 HV0,2
	premala vrijednost	
	premala vrijednost	
<i>ECAP 2</i>	premala vrijednost	-
	premala vrijednost	
	premala vrijednost	

3.5.2. Analiza uzorka 2 - Zn + 0,5% Mg

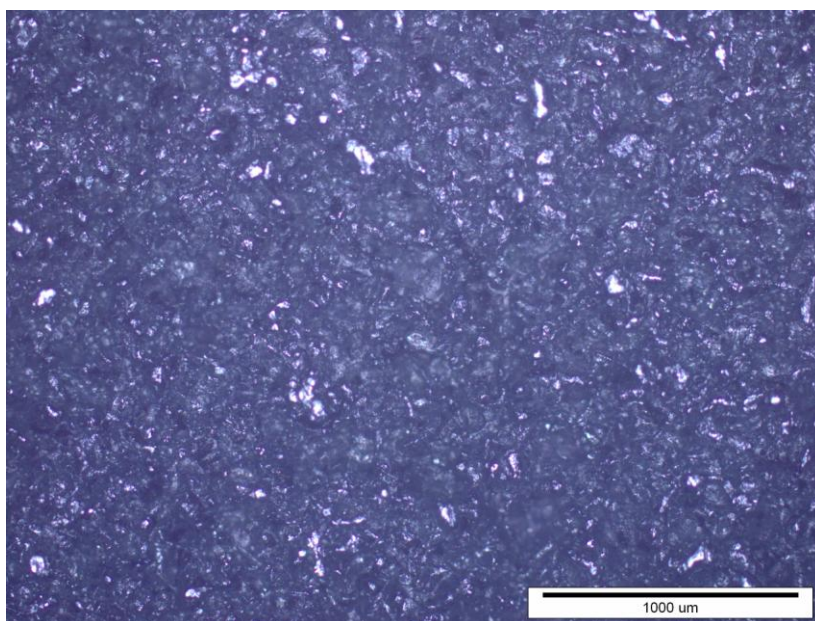
Uzorak 2 koji je analiziran u svom kemijskom sastavu sadrži cink i 0,5% masenog udjela magnezija.

Na slici 33. prikazan je uzorak 1 u polimernoj masi, a strelicom je označen *CIP*-ani dio. Na njemu je vidljivo da je površina vrlo hrapava. Razlog tome je magnezij koji se pripremom raspadao te se nije mogla dobiti ravna površina. Preostala dva su *ECAP*-irani dijelovi prerezani u uzdužnom i poprečnom smjeru.



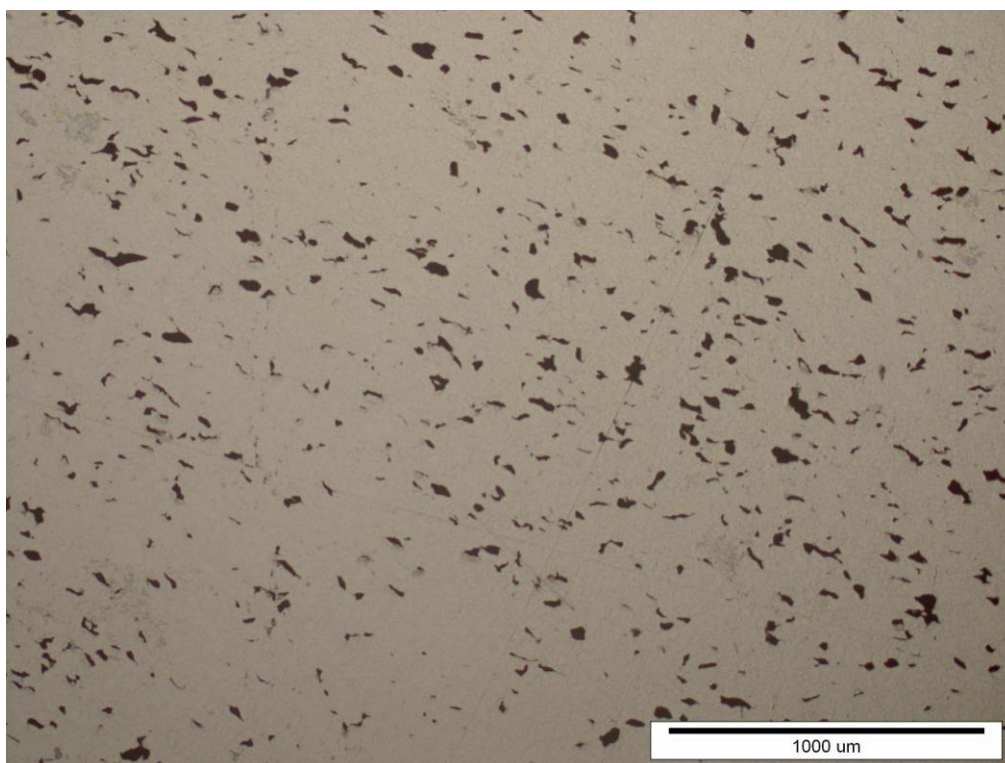
Slika 33. Uzorak 2- Zn+0,5% Mg.

Na slici 34. prikazana je mikrostruktura nakon *CIP* postupka. Zbog hrapavosti površine nije moguće vidjeti udio poroziteta, faza i ostalih metalografskih značajki.

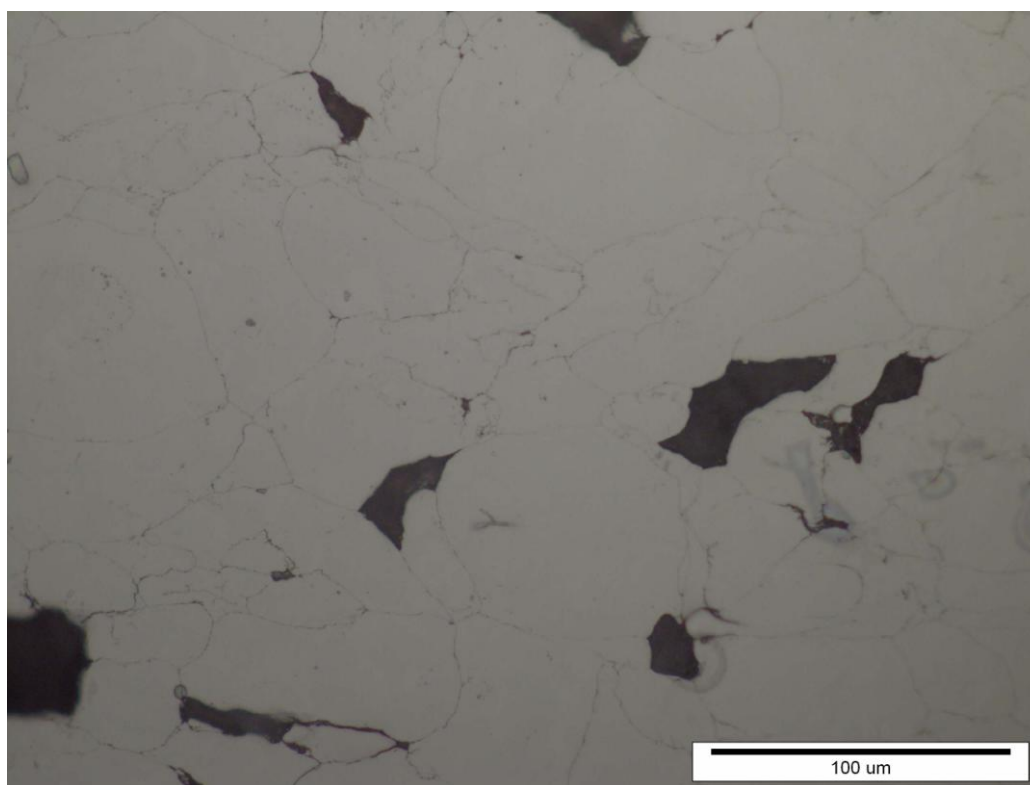


Slika 34. Mikrostruktura uzorka 2 nakon *CIP* postupka.

Na slikama 35. i 36. prikazana je mikrostruktura uzorka 2 nakon provedenog *ECAP*-iranja. Vidljiv je veliki udio poroziteta, a razlog tome je magnezij koji se pripremom uzorka rastrgao i otopio.



Slika 35. Mikrostruktura uzorka 2 nakon *ECAP* postupka.



Slika 36. Mikrostruktura uzorka 2 nakon *ECAP* postupka, veće povećanje.

U tablici 5. prikazani su rezultati mjerenja tvrdoće. Vrijednost tvrdoće kod *CIP* postupka nije bilo moguće izmjeriti zbog neravnosti površine.

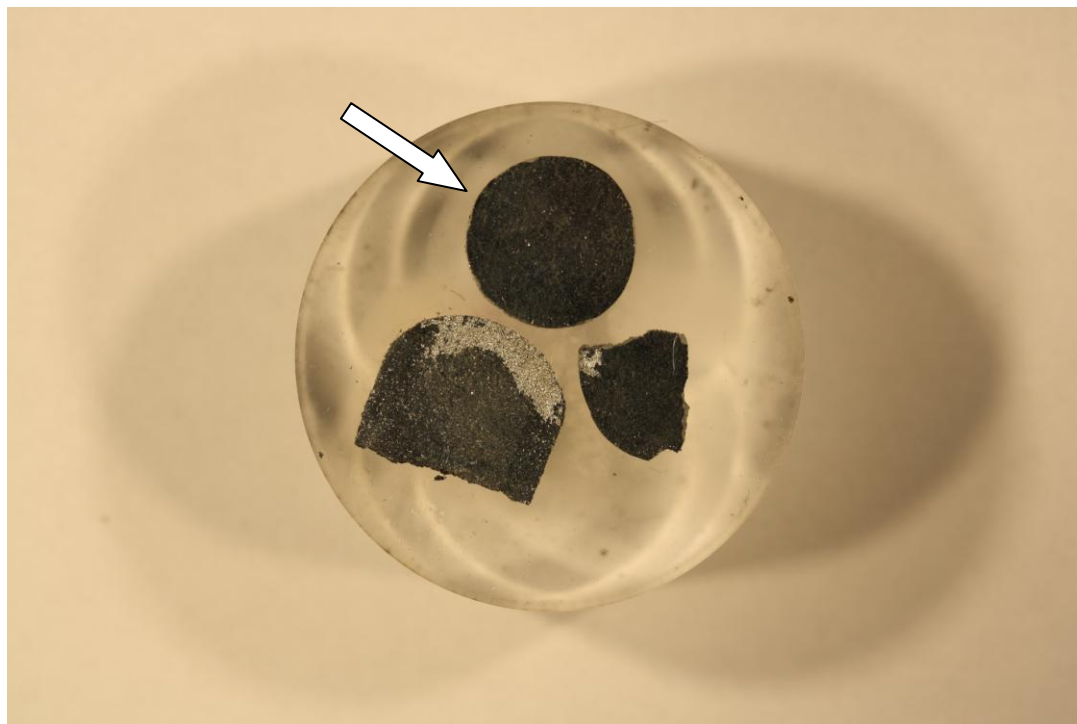
Tablica 5. Vrijednosti tvrdoće uzorka 2.

	tvrdoća, HV0,2	srednja vrijednost
<i>CIP</i>	nije izmjereno	-
	nije izmjereno	
	nije izmjereno	
<i>ECAP 1</i>	49,3	47 HV0,2
	48,8	
	42,9	
<i>ECAP 2</i>	42,9	43,3 HV0,2
	48,7	
	38,4	

3.5.1. Analiza uzorka 3 - Zn + 1% Mg

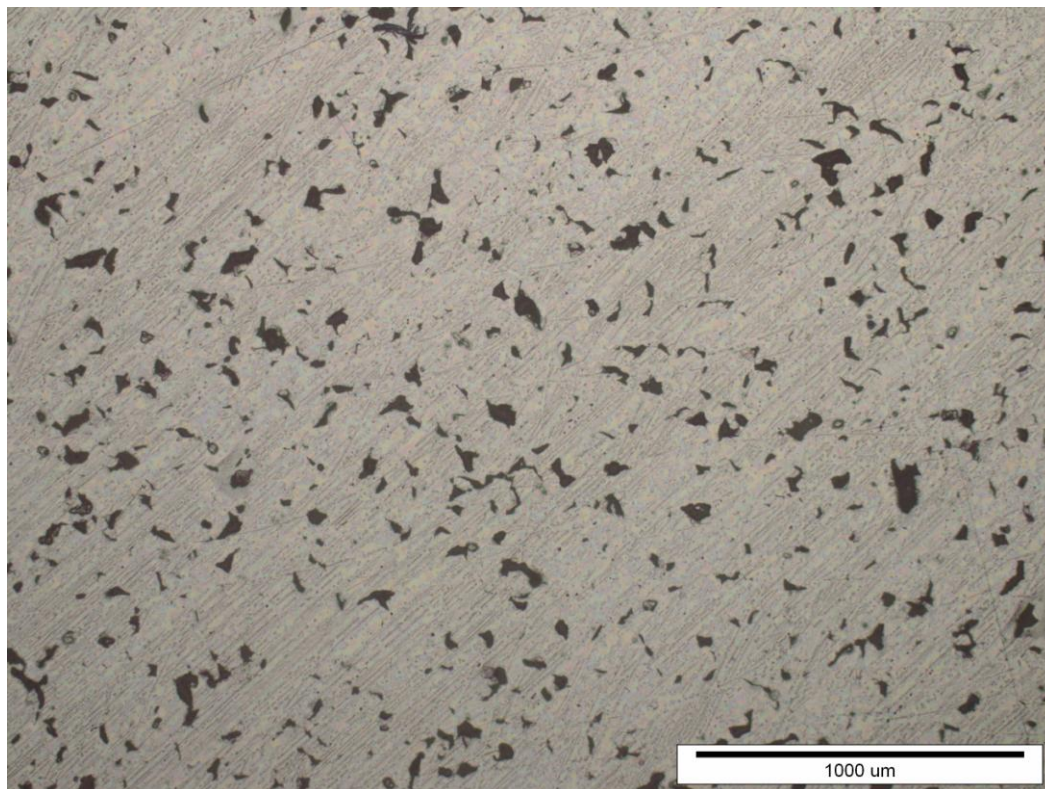
Uzorak 3 koji je analiziran u svom kemijskom sastavu sadrži cink i 1% masenog udjela magnezija.

Na slici 37. prikazan je uzorak 3 u polimernoj masi, strelicom je označen *CIP*-ani dio, a preostala dva su *ECAP*-irani dijelovi prerezani u uzdužnom i poprečnom smjeru.

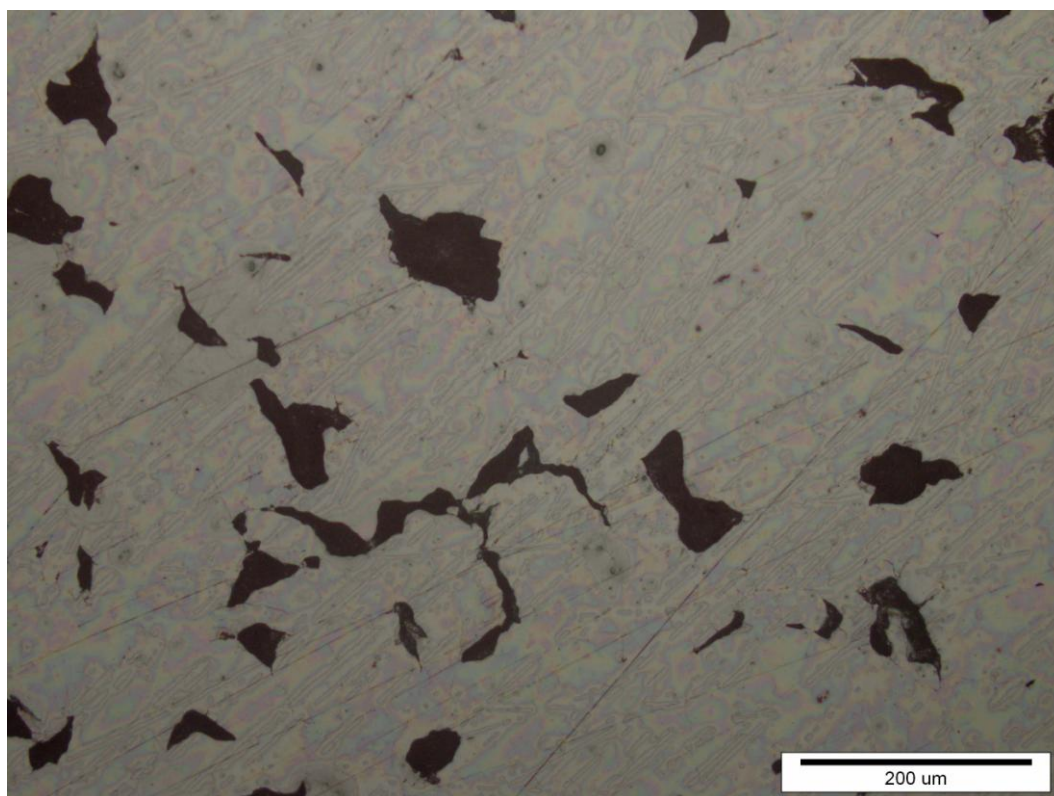


Slika 37. Uzorak 3- Zn+1% Mg.

Na slikama 38. i 39. prikazana je mikrostruktura nakon *CIP* postupka. Vidljivo je puno poroziteta zbog prisutnosti magnezija.



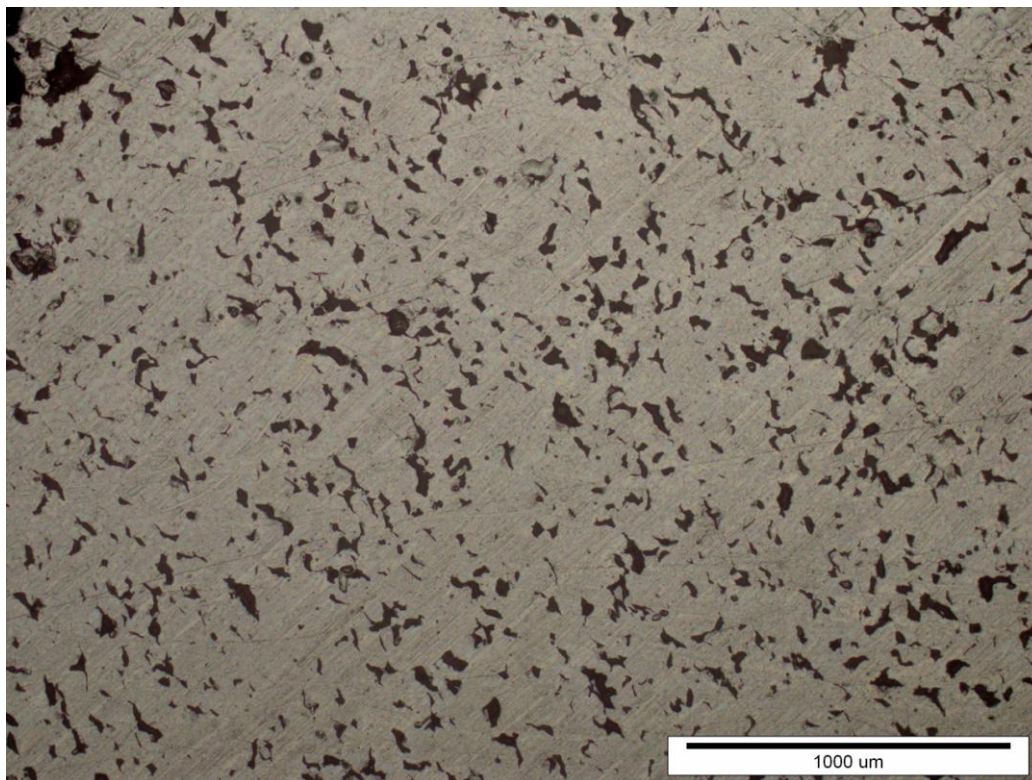
Slika 38. Mikrostruktura uzorka 3 nakon *CIP* postupka.



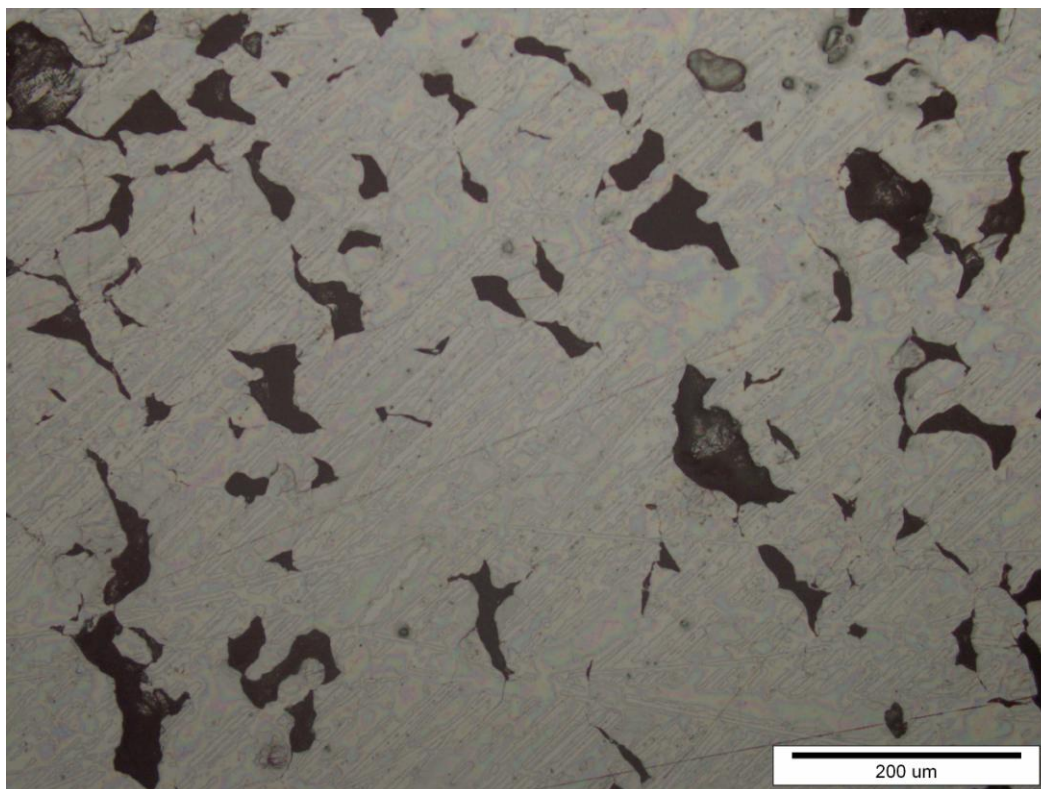
Slika 39. Mikrostruktura uzorka 3 nakon *CIP* postupka, veće povećanje.

Na slikama 40. i 41. prikazana je mikrostruktura uzorka 3 nakon provedenog *ECAP*-iranja.

Također kao i kod *CIP*-anog dijela vidljiv je veliki udio poroziteta zbog magnezija.



Slika 40. Mikrostruktura uzorka 3 nakon *ECAP* postupka.



Slika 41. Mikrostruktura uzorka 3 nakon *ECAP* postupka, veće povećanje.

U tablici 6. prikazani su rezultati mjerenja tvrdoće. Vrijednosti tvrdoće u nekim dijelovima su bile premale da bi se mogle očitati te su stoga označene kao premale vrijednosti.

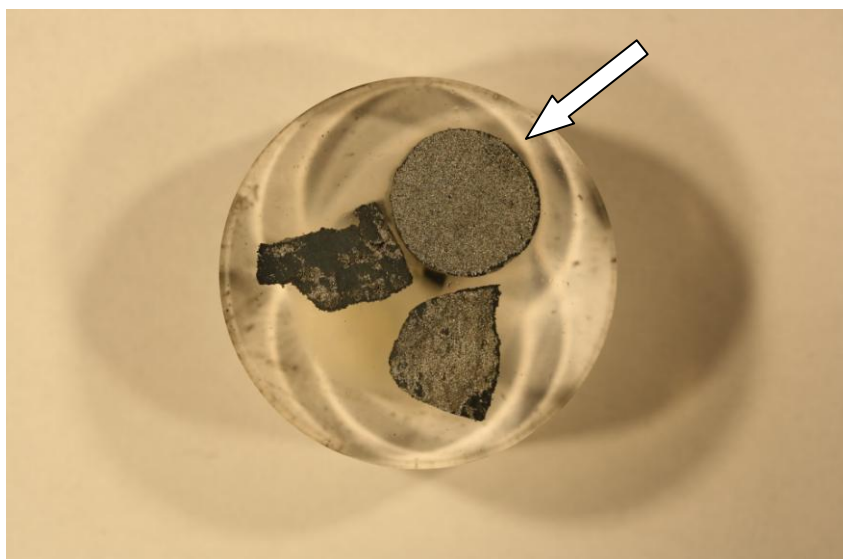
Tablica 6. Vrijednosti tvrdoće uzorka 3.

	tvrdoća, HV0,2	srednja vrijednost
CIP	41,3	41,8 HV0,2
	42,3	
	premala vrijednost	
ECAP 1	premala vrijednost	-
	premala vrijednost	
	premala vrijednost	
ECAP 2	44,6	41,2 HV0,2
	37,3	
	41,8	

3.5.2. Analiza uzorka 4 - Zn + 2% Mg

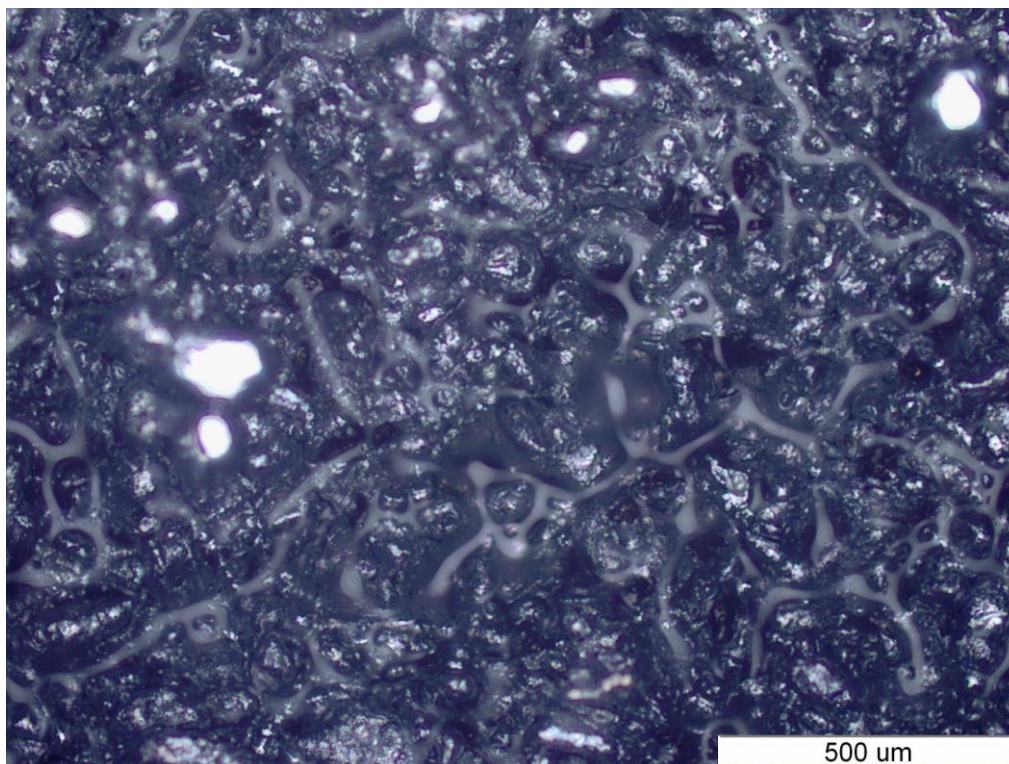
Uzorak 2 koji je analiziran u svom kemijskom sastavu sadrži cink i 2% masenog udjela magnezija.

Na slici 42. prikazan je uzorak 4 u polimernoj masi, a strelicom je označen CIP-ani dio. Za razliku od prethodnih uzoraka, na ovom je vidljiva hrapavost površine na sva tri dijela. Razlog tome je magnezij koji se raspadao i topio, te zbog njega nije bilo moguće dobiti ravne površine za daljnju analizu.



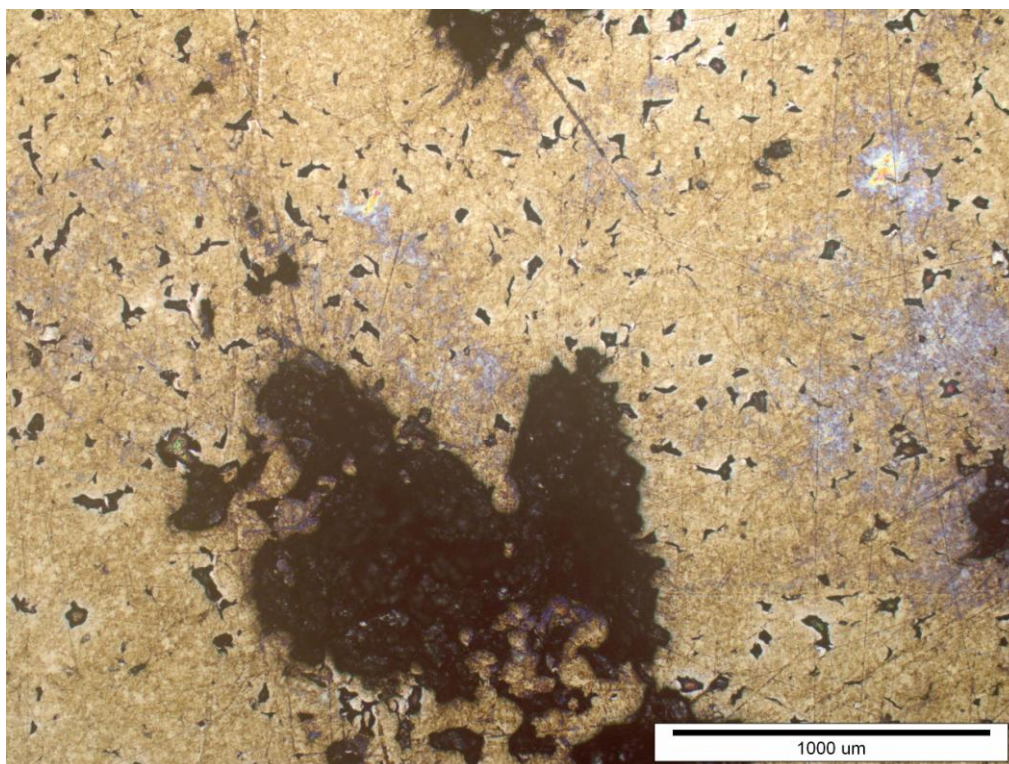
Slika 42. Uzorak 4- Zn+2% Mg.

Na slici 43. prikazana je mikrostruktura nakon CIP postupka. Zbog hrapavosti površine nije moguće vidjeti udio poroziteta, faza i ostalih metalografskih značajki.

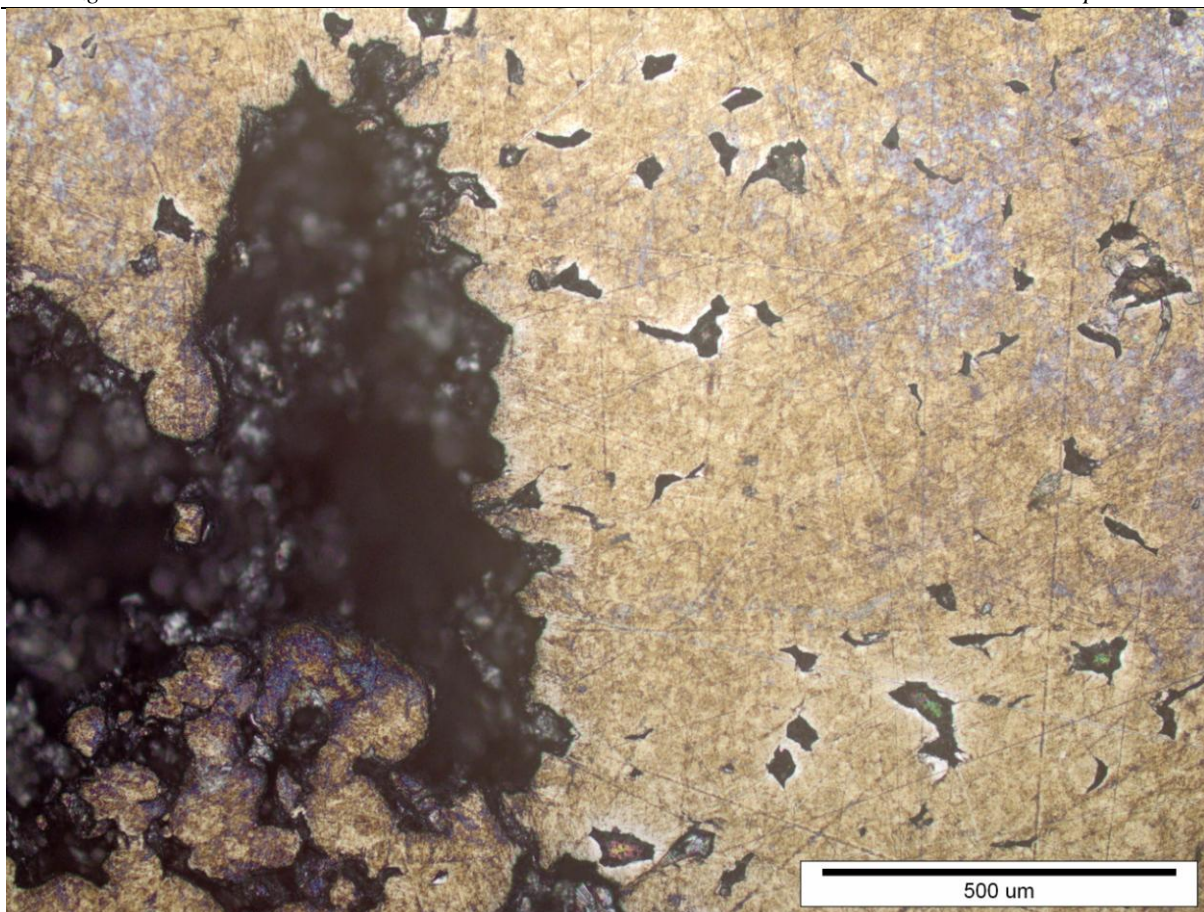


Slika 43. Mikrostruktura uzorka 4 nakon CIP postupka.

Na slikama 44. i 45. prikazana je mikrostruktura uzorka 3 nakon provedenog ECAP-iranja.



Slika 44. Mikrostruktura uzorka 4 nakon ECAP postupka.



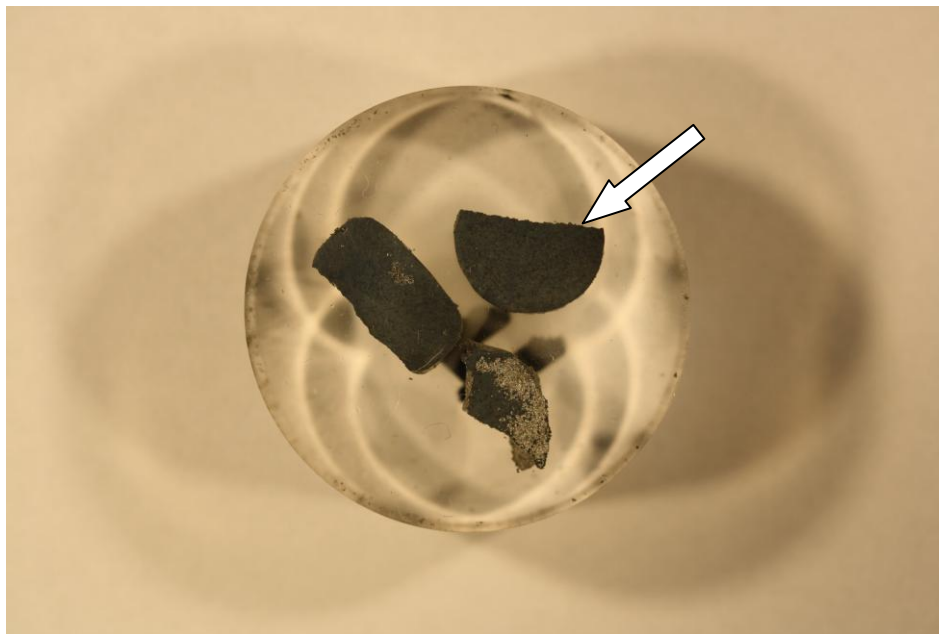
Slika 45. Mikrostruktura uzorka 4 nakon *ECAP* postupka, veće povećanje.

Tvrdoću na *CIP*-anom dijelu uzorka nije bilo moguće izmjeriti zbog hrapavosti površine. Kod *ECAP*-iranih dijelova vrijednosti tvrdoće bile su premalena da bi se mogle brojčano iskazati.

3.5.3. Analiza uzorka 5 - Zn + 1%*m* Mg + 1%*m* Cu

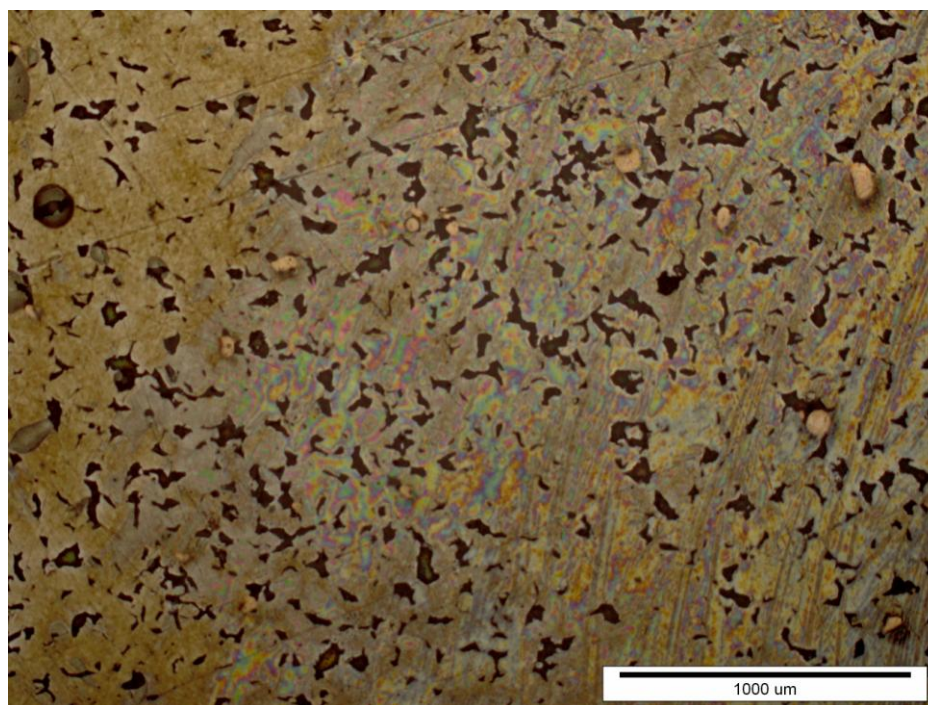
Uzorak 5 koji je analiziran u svom kemijskom sastavu sadrži cink, 1% masenog udjela magnezija i 1% masenog udjela bakra.

Na slici 46. prikazan je uzorak 5 u polimernoj masi, strelicom je označen *CIP*-ani dio, a preostala dva su *ECAP*-irani dijelovi prerezani u uzdužnom i poprečnom smjeru.

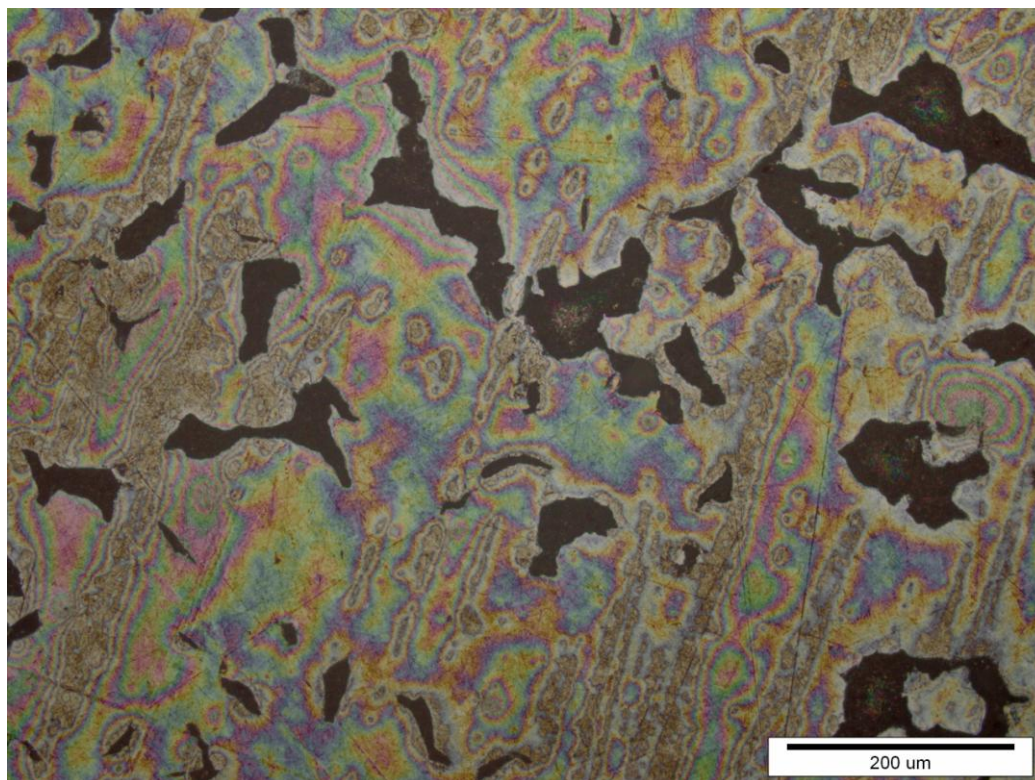


Slika 46. Uzorak 5- Zn+1%*m* Mg +1%*m* Cu.

Na slikama 47. i 48. prikazana je mikrostruktura nakon *CIP* postupka.

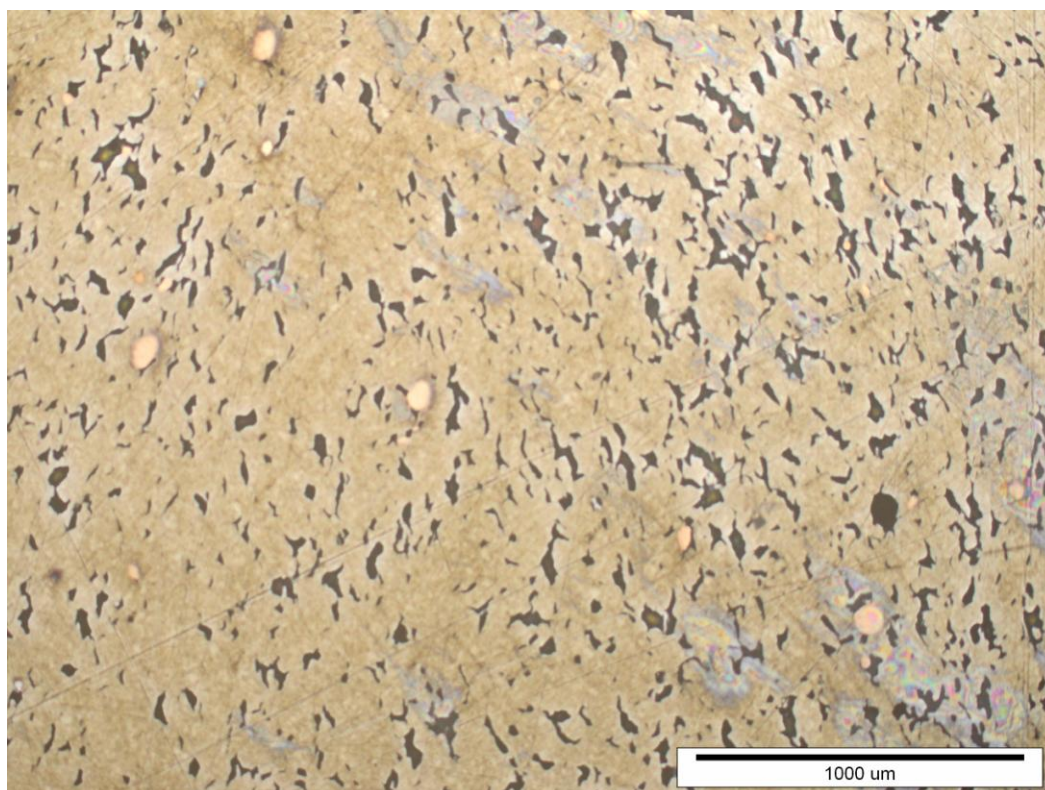


Slika 47. Mikrostruktura uzorka 5 nakon *CIP* postupka.

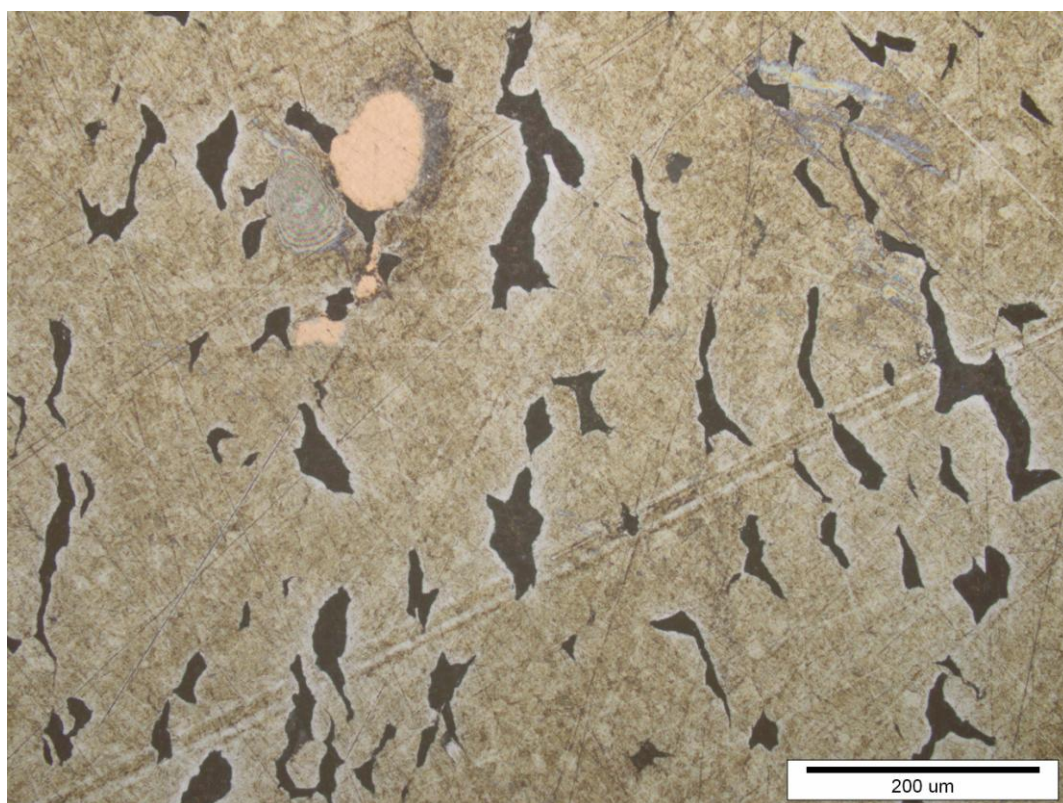


Slika 48. Mikrostruktura uzorka 5 nakon *CIP* postupka, veće povećanje.

Na slikama 49. i 50. prikazana je mikrostruktura uzorka 5 nakon provedenog *ECAP*-iranja.



Slika 49. Mikrostruktura uzorka 5 nakon *ECAP* postupka.



Slika 50. Mikrostruktura uzorka 5 nakon ECAP postupka, veće povećanje.

Mjerenjem tvrdoće utvrđeno je da se nakon ECAP postupka vrijednost tvrdoće povisila u odnosu na tvrdoću prije. Također je vidljivo da je kod uzorka 5 bilo moguće izmjeriti tvrdoću na sva tri dijela, a razlog tome je manje magnezija i dodatak bakra.

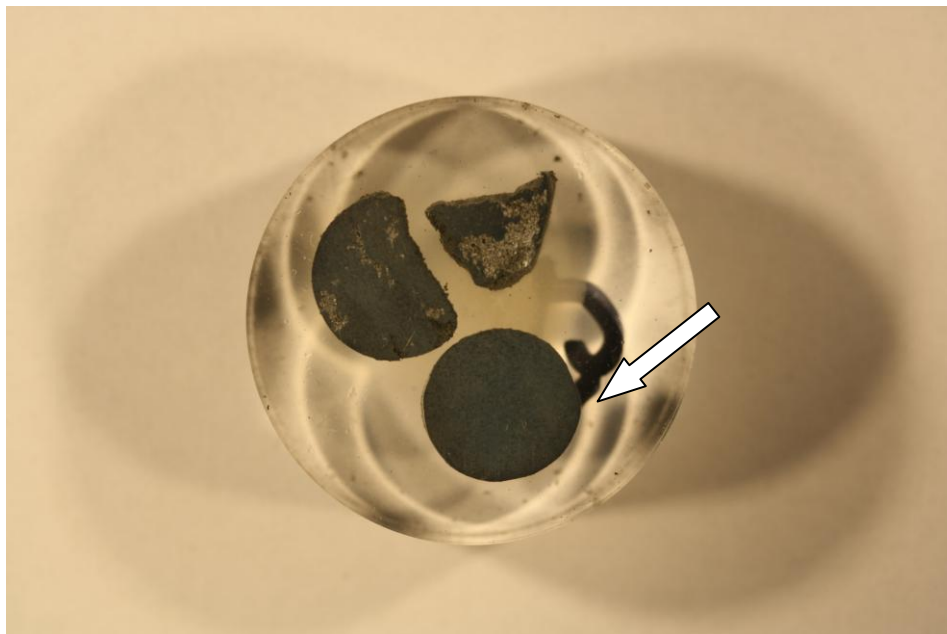
Tablica 7. Vrijednosti tvrdoće uzorka 5.

	tvrdoća, HV0,2	srednja vrijednost
<i>CIP</i>	37,6	39,3 HV0,2
	38,5	
	41,8	
<i>ECAP 1</i>	49,3	48,5 HV0,2
	47,7	
	48,4	
<i>ECAP 2</i>	44,8	44,5 HV0,2
	46,5	
	42,1	

3.5.4. Analiza uzorka 6 - Zn + 1%*m* Mg + 1%*m* Ti

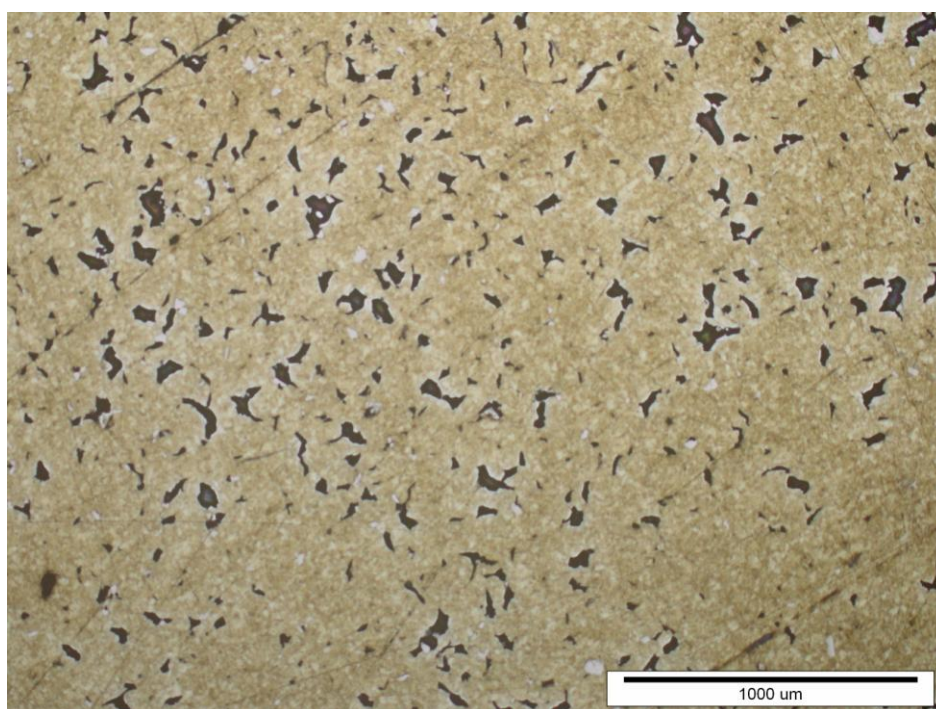
Uzorak 6 koji je analiziran u svom kemijskom sastavu sadrži cink, 1% masenog udjela magnezija i 1% masenog udjela titana.

Na slici 51. prikazan je uzorak 6 u polimernoj masi, strelicom je označen *CIP*-ani dio, a preostala dva su *ECAP*-irani dijelovi prerezani u uzdužnom i poprečnom smjeru.

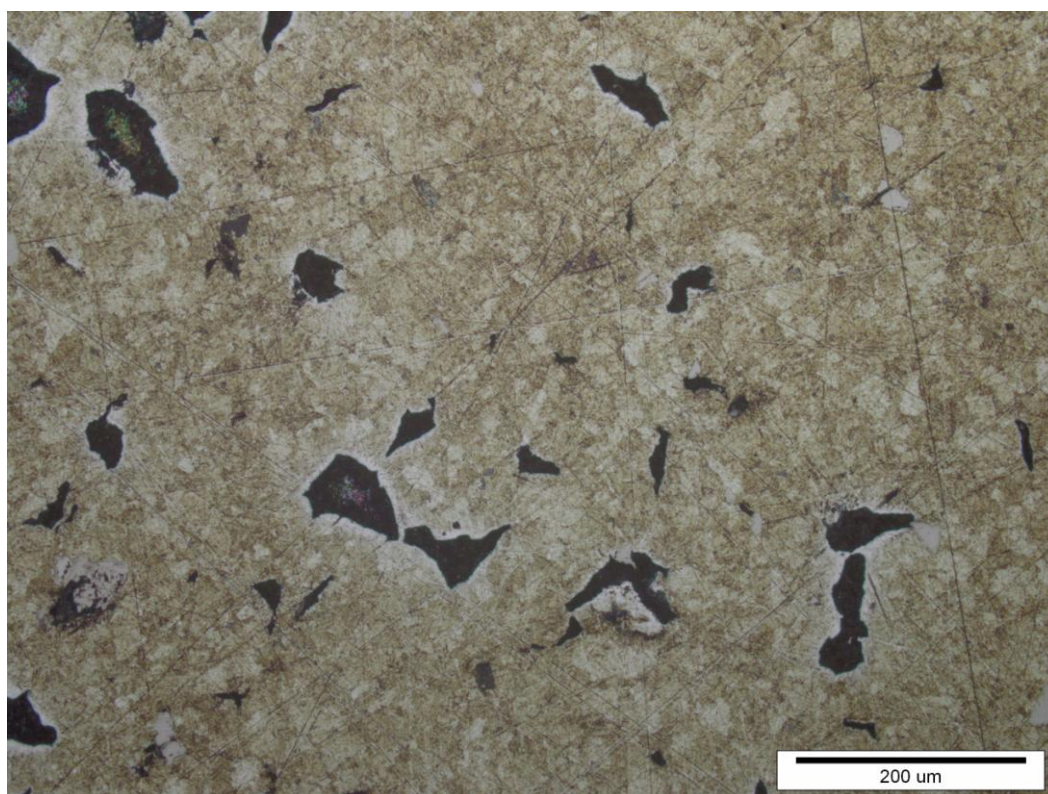


Slika 51. Uzorak 6- Zn+1%*m* Mg +1%*m* Ti.

Na slikama 52. i 53. prikazana je mikrostruktura nakon *CIP* postupka.

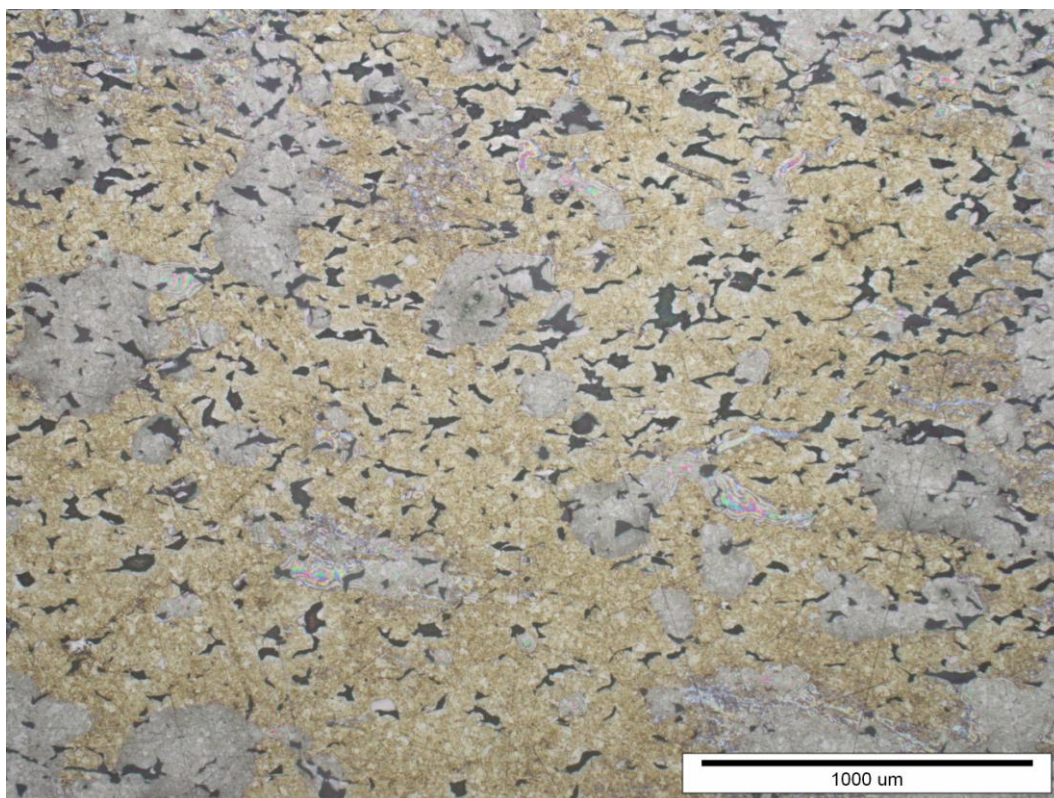


Slika 52. Mikrostruktura uzorka 6 nakon *CIP* postupka.

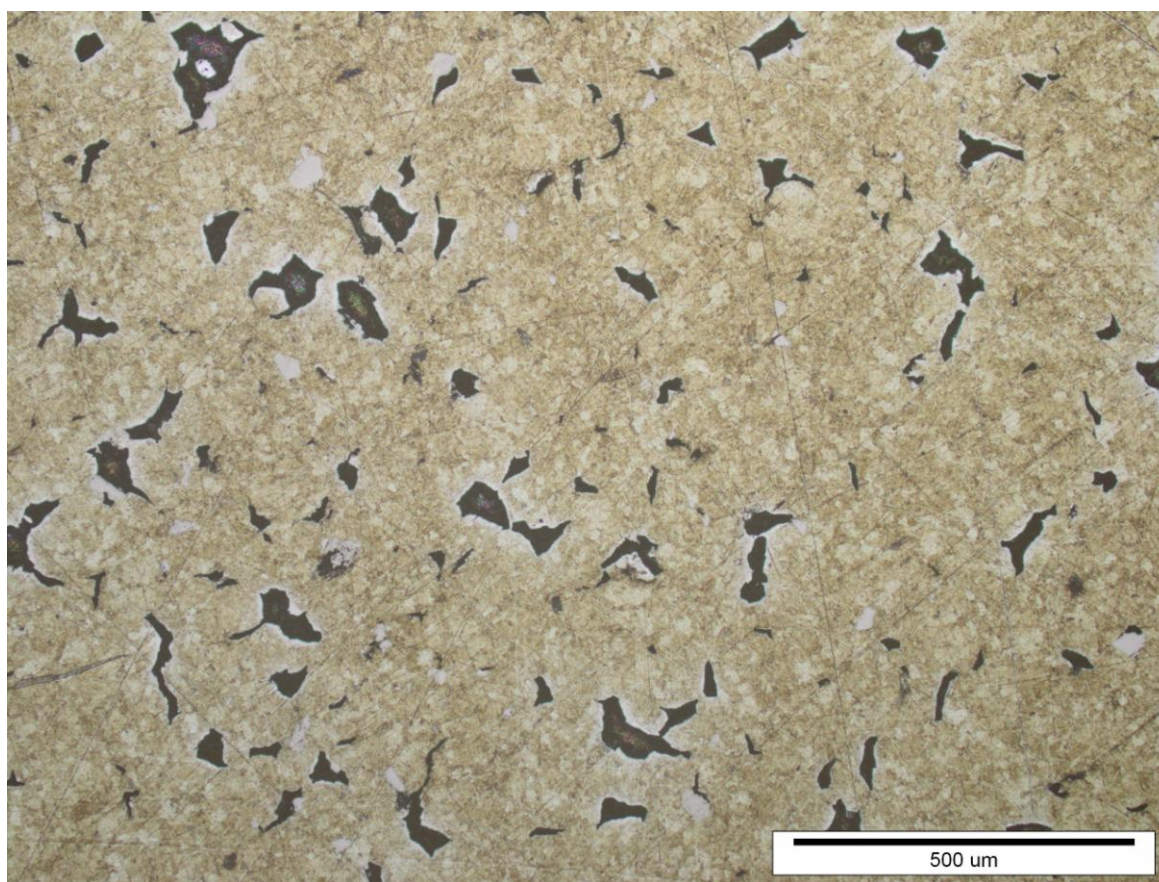


Slika 53. Mikrostruktura uzorka 6 nakon *CIP* postupka, veće povećanje.

Na slikama 54. i 55. prikazana je mikrostruktura uzorka 6 nakon provedenog *ECAP*-iranja.



Slika 54. Mikrostruktura uzorka 6 nakon *ECAP* postupka.



Slika 55. Mikrostruktura uzorka 6 nakon *ECAP* postupka, veće povećanje.

Rezultati mjerenja tvrdoće su pokazali da je ona blago porasla nakon *ECAP*-iranja, ali samo u poprečnom smjeru.

Tablica 8. Vrijednosti tvrdoće uzorka 6.

	tvrdoća, HV0,2	srednja vrijednost
<i>CIP</i>	38,3	40,7 HV0,2
	42,3	
	41,5	
<i>ECAP 1</i>	48	46,7 HV0,2
	45,5	
	46,7	
<i>ECAP 2</i>	premala vrijednost	-
	premala vrijednost	
	premala vrijednost	

4. ZAKLJUČAK

Za ovaj rad korišteni su materijali različitog kemijskog sastava. Osnova svakog materijala je cink, a ostali dodatci su mijenjani u vrlo malim količinama. Elementi koji su dodani cinku su magnezij (0,5%Mg, 1%Mg i 2%Mg), bakar (1%Cu+1%Mg) i titan (1%Ti + 1%Mg). U prvoj fazi metalni prahovi su konsolidirani postupkom hladnog izostatskog prešanja (*CIP* postupak). Napravljena su po dva dijela svakog uzorka. Prvi dio je ostao u *CIP* stanju, dok je drugi podvrgnut postupku kutne deformacije odnosno *ECAP* postupku. Zatim su međusobno uspoređivana svojstva svakog uzorka prije i nakon *ECAP*-iranja.

Iz rezultata na svjetlosnom mikroskopu se može zaključiti sljedeće:

- Uzorak 1 sadržavao je samo cink, a imao je puno manje pora u odnosu na druge uzorke. Razlog tome je što prvi uzorak u sebi ne sadrži magnezij. Problem kod magnezija je priprema površine. Brušenjem i poliranjem magnezij se raspadao i topio, te se na mjestima gdje se nalazio javio porozitet,
- Povišenjem udjela magnezija vidljiva je sve veća količina pora,
- Površina pripremljenih uzoraka sa većim udjelima magnezija je hrapavija i neravna, Zbog toga se na nekim se uzorcima nije mogla vidjeti mikrostruktura.

Iz rezultata mjerenja mikrotvrdoće može se zaključiti sljedeće:

- Zbog hrapavosti površine na nekim se uzorcima vrijednost tvrdoće se nije mogla očitati,
- Većina uzoraka bila je jako mekana, pa se vrijednosti mikrotvrdoće nisu mogli brojčano izraziti ili su bile vrlo male,
- Magnezij je loše utjecao na tvrdoću. Povišenim udjelom magnezija tvrdoća je padala,
- Veća tvrdoća javila se kod uzoraka 5 i 6 kod kojih su se u kemijskom sastavu pojavili bakar i titan,
- *ECAP* postupkom tvrdoća je neznatno porasla.

LITERATURA

- [1] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/spojevi.html>
- [2] Mateja Šnajdar Musa: *RAZVOJ TITAN MAGNEZIJ KOMPOZITA ZA BIOMEDICINSKU PRIMJENU*, Doktorski rad, Zagreb 2015.
- [3] <https://www.ffri.hr/~mdundjer/#>
- [4] P. Mikell, J. Groover: *Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems*, Technology & Engineering, Wiley & Sons, 2010
- [5] H.A. Al-Qureshi, M.R.F. Soares, D. Hotza, M.C. Alves, A.N. Klein: *Analyses of the fundamental parameters of cold die compaction of powder metallurgy*, Journal of materials processing technology, Vol. 199, 417–424, 2008
- [6] S.A. Miller, R.J. Murphy: *A gas-water atomization process for producing amorphous powders*, Scripta Metallurgica, Vol.13, 673–676, 1979
- [7] X. Dang, R. Liang, L. Zhou, L. Yang, X. Liu, X. Zhao: *Novel gas atomization device for preparing ultra fine metal powder*, Advanced Materials Research, Vol. 291-294, 741-744, 2008
- [8] C.P. Wang, X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida: *Formation of immiscible alloy powders with egg-type microstructure*, Foundry Technology, Vol. 29, 470-475, 2002
- [9] A.C. Ferro, M.P. Caldas, J. Brito Correia: *Grain boundary alumina precipitation during internal oxidation of Cu-Al water atomized powders*, Materials Science Forum, Vol. 207-209, 721-724, 1996
- [10] G. Sergueevitch Bobrovitchii, M. Filgueira: *Centrifugal atomization of metals: thermodynamics of the process*, Materials Science Forum, Vol. 9, 498-499, 2005
- [11] E.J. Lavernia, T. S. Srivatsan: *The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications*, Journal of Materials Science, Vol. 45, 287-325, 2010
- [12] R. Méreau, M.T. Rayez, J.C. Rayez, F. Caralp, R. Lesclaux: *Theoretical study on the atmospheric fate of carbonyl radicals: kinetics of decomposition reactions*, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 3, 4712-4717, 2001
- [13] F.F. Lange: *Powder processing science and technology for increased reliability*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 72, 3–15, 1989

- [14] R.M. German: *Powder Injection Moulding*, Metals Powder Industries Federation, New Jersey, 1990
- [15] A.C. Gonçalves: *Metallic powder injection molding using low pressure*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 118, 193–198, 2001
- [16] L.P. Martin, D. Nagle, M. Rosen: *Effect of particle size distribution upon specific surface area and ultrasonic velocity in sintered ceramic powders*, Materials Science and Engineering: A Vol. 246, 151–160, 1998
- [17] Ljerka Slokar, *Metalurgija praha i sinter materijali*, Sisak, 2015
- [18] D.S. Phadke, J.L. Eichorst: *Evaluation of particle size distribution and specific surface area of magnesium stearate*, Vol. 17, 901-906, 1991
- [19] B.K. Datta: *Powder metallurgy: an advanced technique of processing engineering materials*, PHI Learning, 2012
- [20] V. Marinov: *Manufacturing processes for metal products - Powder metallurgy*, Kendall Hunt Publishing, 2010
- [21] A.K. King: *Ceramic Technology and Processing*, William Andrew Publishing, Inc., New Delhi, 2002
- [22] R.H. Todd, A.K. Dell, L. Alting: *Manufacturing Processes Reference Guide, 1st Edition*, Industrial Press Inc., New York, 1994
- [23] R.H. Todd, A.K. Dell, L. Alting: *Manufacturing Processes Reference Guide, 1st Edition*, Industrial Press Inc., New York, 1994
- [24] M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, *Metalurgija praha*, BMG, Beograd, 1998.
- [25] F. Thümmeler, R. Oberacker, *An Introduction to Powder Metallurgy*, The Institute of Materials, London, 1993.
- [26] T. Aleksandrov Fabijanić, *Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha*, FSB, Zagreb, 2014.
- [27] <https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/engineering-technology/manupedia/cold-isostatic-pressing>
- [28] Mirko Rožman, *ZNAČAJNA PLASTIČNA DEFORMACIJA POSTUPKOM KUTNE EKSTRUZIJE*, Diplomski rad, Zagreb 2015.
- [29] Doc. dr. sc. Zdenka Keran: *Značajna plastična deformacija metalnih materijala (predavanje)*, Zagreb, 2015
- [30] Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, T.G. Langdon: *Development of fine grained structures using severe plastic deformation*, Japan, USA, 2000.

-
- [31] Jens Christofer Werenski *old-Equal Channel Angular Pressing (ECAP) of AA6082: Mechanical Properties, Texture and Microstructural Development*, 2004
- [32] <http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori132.htm>
- [33] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.html
- [34] <http://www.ispitivanje.com/smjernice-za-ispitivanje-tvrdoce/>

PRILOZI

- I. CD-R disc
- II. Tehnička dokumentacija