Karakterizacija mikrostrukture sinterirane titan-niobij legure za biomedicinsku primjenu

Domitrović, Gorana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:377325

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Gorana Domitrović

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Gorana Domitrović

KARAKTERIZACIJA MIKROSTRUKTURE SINTERIRANE TITAN-NIOBIJ LEGURE ZA BIOMEDICINSKU PRIMJENU

DIPLOMSKI RAD

Mentorica: izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:
1. Prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik
2. Izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica
3. Doc.dr.sc. Martina Lovrenić-Jugović, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica
4. Doc.dr.sc. Ivan Jandrlić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenski član

Sisak, rujan 2019.

SAŽETAK

KARAKTERIZACIJA MIKROSTRUKTURE SINTERIRANE TITAN-NIOBIJ LEGURE ZA BIOMEDICINSKU PRIMJENU

Legure titana, zbog svojih povoljnih svojstava, pronalaze sve veću primjenu u biomedicini. Međutim, zbog njihove visoke cijene, danas se sve više razvijaju i koriste nove metode s ciljem proizvodnje ekonomičnijih legura. Stoga je u okivru ovog rada za proizvodnju legure $Ti_{80}Nb_{20}$ korištena tehnologija metalurgije praha.

Istraživana titan-niobij legura pripravljena je iz elementarnih prahova miješanjem odnosno mehaničkim legiranjem u kugličnom mlinu. Nakon toga je iz smjese izdvojeno 8 uzoraka koji su prešani na hidrauličnoj preši, te sinterirani u cijevnoj peći u zaštitnoj atomsferi argona. Mikrostruktura sinteriranih uzoraka je karakterizirana različitim metodama kako bi se utvrdili optimalni tehnološki parametri za postizanje mikrostrukture sa zadovoljavajućim karakteristikama za primjenu u biomedicini.

Dobiveni rezultati pokazuju da je uz malu korekciju primijenjenih tehnoloških parametara, u smislu produžavanja vremena miješanja/mehaničkog legiranja, primijenjenom tehnologijom metalurgije praha moguće ekonomično proizvesti $Ti_{80}Nb_{20}$ leguru sa svojstvima povoljnim za biomedicinsku primjenu.

Ključne riječi: legure titana, metalurgija praha, mikrostruktura, tvrdoća

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF MICROSTRUCTURE OF SINTERED TITANIUM-NIOBIUM ALLOY FOR BIOMEDICAL APPLICATION

Due to their favourably properties, titanium alloys are increasingly used in biomedicine. However, because of their high cost, new methods are being developed and used today to produce more economical alloys. Therefore, in the frame of this work, powder metallurgy was used to produce $Ti_{80}Nb_{20}$ alloy.

The investigated titanium-niobium alloy was prepared from elemental powders by mixing i.e. mechanical alloying in a ball mill. After that, 8 samples singled out from the mixture were pressed on a hydraulic press and sintered in a tube furnace in a protective atmosphere of argon. For the characterization of the microstructure of sintered samples various methods were applied to determine the optimal technological parameters for achieving microstructure with satisfactory characteristics for biomedical applications.

The obtained results show that with a small correction of the applied technological parameters, in terms of time extension of mixing/mechanical alloying, it is possible to economically produce $Ti_{80}Nb_{20}$ alloy with properties suitable for biomedical application by using powder metallurgy technology.

Key words: titanium alloys, powder metallurgy, microstructure, hardness

POPIS SLIKA

Slika 1. Kristalna šipka titana [6]
Slika 2. Elementarne ćelije (a) α titana i (b) β titana [10]
Slika 3. Fazni dijagram Ti-Nb [14]
Slika 4. Implantati izrađeni od metalnih biomaterijala [11]
Slika 5. Dentalni implantati od legure titana [21]
Slika 6. Ortopedski implantati - dijelovi umjetnog kuka izrađeni od legure titana [22]
Slika 7. Prikaz proizvodnje metalurgije praha po industrijskim granama [8]
Slika 8. Implantiranje dispergiranih čestica u duktilnu matricu i formiranje lamelarnih struktura tijekom mehaničkog legiranja [23]
Slika 9. Shematski prikaz procesa mehaničkog legiranja u različitim mlinovima [23]
Slika 10. Shematski prikaz proizvodnje sinteriranih dijelova [23]
Slika 11. Polazni prahovi titana i niobija
Slika 12. Vaganje polaznih prahova
Slika 13. Miješanje i umiješavanje prahova [23]
Slika 14. Shematski prikaz procesa mljevenja materijala u mlinu s kuglicama [23]
Slika 15. Hidraulička preša
Slika 16. Otpresak $Ti_{80}Nb_{20}$ legure
Slika 17. Tijek sinteriranja
Slika 18. Ulaganje uzoraka u vodljivu masu postupkom vrućeg prešanja
Slika 19. Uređaj za brušenje i poliranje; polirani izbrusci
Slika 20. Metalografski svjetlosni mikroskop Leica Ortholux
Slika 21. Polirani uzorak s porama
Slika 22. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51
Slika 23. Efekti u SEM-u [31]
Slika 24. Shematski prikaz energijsko-disperzivnog spektrometra [22]
Slika 25. Scanning elektronski mikroskop Tescan Vega TS 5136 MM s EDS detektorom Bruker
Slika 26. Prikaz utiskivača i otiska kod Vickersove metode [24]
Slika 27. Uređaj za mjerenje tvrdoće metodom po Vickersu, Leica VHMT
Slika 28. Ovisnost gustoće otpreska o primjenjenom tlaku prešanja
Slika 29. Usporedba gustoće otpreska (prije sinteriranja) i sinterirane gustoće (nakon sinteriranja)
Slika 30. Ovisnost sinterirane gustoće o temperaturi sinteriranja
Slika 31. Ovisnost sinterirane gustoće o vremenu sinteriranja
Slika 32. Ovisnost koeficijenta zgušnjavanja o temperaturi sinteriranja
Slika 33. Ovisnost promjene volumena o temperaturi sinteriranja
Slika 34. Ovisnost promjene volumena o vremenu sinteriranja
Slika 35. Morfologije pora, svjetlosni mikroskop, 100 x
Slika 36. Morfologije pora, svjetlosni mikroskop, 500 x
Slika 37. SEM mikrostrukture, 1500 x
Slika 38. EDS spektri α (lijevo) i β (desno) faze
Slika 39. EDS analiza po liniji
Slika 40. EDS „mapping“ analiza: raspodjela titana i niobija
Slika 41. Ovisnost tvrdoće o sinteriranoj gustoći
Slika 42. Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja
Slika 43. Ovisnost tvrdoće o vremenu sinteriranja

POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva titana [6,8]
Tablica 2. Najčešći legirni elementi titana [12,8]
Tablica 3. Povijesni razvoj metalurgije praha [23]
Tablica 4. Karakteristike polaznih prahova
Tablica 5. Parametri prešanja i sinteriranja
Tablica 6. Parametri postupaka brušenja i poliranja
Tablica 7. Nagrizanje uzoraka
Tablica 8. Dimenzije otpresaka i njihova masa
Tablica 9. Gustoća otpresaka
Tablica 10. Dimenzije sinteriranih uzoraka i njihova masa
Tablica 11. Gustoće sinteriranih uzoraka i volumni udio pora
Tablica 12. Koeficijent zgušnjavanja i promjena volumena te promjena mase
Tablica 13. Kemijski sastav mikrokonstituenata u sinteriranim uzorcima određen EDS analizom u točki
Tablica 14. Tvrdoća sinteriranih uzoraka

Zahvaljujem se mentorici izv.prof.dr.sc. Ljerki Slokar Benić na uloženom vremenu i velikom trudu prilikom izrade diplomskog rada te mnogim stručnim savjetima.

Zahvaljujem se g. Albertu Ermanu i g. Žigi Ermanu iz tvtke Magneti Ljubljana d.d. na provedenom sinteriranju uzoraka.

Zahvaljujem se roditeljima i bratu na konstantnoj potpori i podršci tijekom mojeg studiranja. Zahvaljujem se Ivanu na svakodnevnoj potpori.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Općenito o titanu i njegovim legurama 2
2.1.1. Svojstva titana 2
2.1.2. Dobivanje titana 3
2.2. Legure titana i fazni dijagram Ti-Nb 4
2.3. Primjena titana i njegovih legura u biomedicini 5
2.4. Općenito o metalurgiji praha 8
2.5. Metalurgija praha titana 11
2.5.1. Mehaničko legiranje i sinteriranje 11

3. EKSPERIMENTALNI DIO 14
3.1. Sinteza Ti-Nb legure metalurgijom praha 14
3.2. Metode karakterizacije sinterirane titan- niobij legure 19
3.2.1. Određivanje gustoće 19
3.2.2. Metalografska priprema uzoraka 19
3.2.3. Svjetlosna mikroskopija 22
3.2.4. Scanning elektronska mikroskopija (SEM) 23
3.2.5. Energijsko-disperzijska spektrometrija (EDS) 25
3.2.6. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu (HV) 27

4. REZULTATI I RASPRAVA 29
4.1. Gustoća otpreska Ti-Nb legure 29
4.2. Gustoća sinterirane Ti-Nb legure i promjene dimenzija 30
4.3. Svjetlosna mikroskopija 36
4.4. Scanning elektronska mikroskopija 40
4.5. Energijsko-disperzijska spektrometrijska analiza 42
4.6. Tvrdoća po Vickersu Ti-Nb legure 52

5. ZAKLJUČAK 56

6. LITERATURA 57

ŽIVOTOPIS 60

1. UVOD

Od 1960-tih godina, titan i njegove legure sve se više primjenjuju kao biomaterijali za izradu različitih medicinskih i dentalnih pomagala, implantata. Razlog tome su njihova jedinstvena svojstva koja pored biokompatibilnosti uključuju i izvrsno mehaničko ponašanje te otpornost na koroziju [1]. Najraširenij primjenu do sada ima legura titana s aluminijem i vanadijem (Ti-6Al-4V).

Međutim, zbog dokazane štetnosti ovih legirnih elemenata, današnja istraživanja su usmjerena na legure koje sadrže biokompatibilne legirne elemente. Stoga, nova generacija legura titana sadrži elemente poput niobija, cirkonija, tantala. Oni su ujedno i stabilizatori beta faze titana, koja ima povoljna svojstva, prvenstveno nizak modul elastičnosti, za primjenu u biomedicini [2].

Glavni problem zbog kojeg titan nema širu upotrebu leži u njegovoj cijeni, koja proizlazi iz kompleksnog, a time i skupog procesa proizvodnje. Jedno rješenje ovog problema, u smislu sniženja cijene, je primjena „near-net-shape“ procesa, odnosno metalurgije praha [1]. Zadnja tri desetljeća tehnologije metalurgije praha su znatno doprinijele razvoju učinkovitijih biomedicinskih implantata, posebice ortopedskih i dentalnih [3].

U ovom radu će se istraživati legura titana s dodatkom niobija proizvedena metalurgijom praha.

Naime, Ti-Nb legure su dobri kandidati za biomedicinsku primjenu zbog niza povoljnih svojstava, kao što su izvrsna otpornost na koroziju, dobra duktilnost koja osigurava proizvodnju dijelova preciznih geometrija, te ovisno o sastavu, znatno niži modul elastičnosti u odnosu na druge legure titana. Veliku ulogu u integraciji implantata s ljudskim tkivom/kosti ima poroznost, koja je važna pri srastanju i učvršćivanju, te poboljšanju mehaničkih svojstava implantata, a ona se jednostavno ostvaruje metalurgijom praha [1,4,5].

Cilj ovog rada je karakterizirati mikrostrukturu legure $Ti_{80}Nb_{20}$ nakon sinteriranja, u svrhu utvrđivanja parametara pojednih postupaka metalurgije praha (miješanja/mehaničkog legiranja, prešanja, sinteriranja) za postizanje svojstava sinterirane legure pogodnih za biomedicinsku primjenu.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. OPĆENITO O TITANU I NJEGOVIM LEGURAMA

2.1.1. Svojstva titana

Titanij (titanium), drugog naziva titan, kemijski je element simbola Ti u periodnom sustavu elemenata, s atomskim brojem 22 i relativnom atomskom masom 47,90. To je srebrnobijeli, laki metal s talištem od 1668°C i gustoćom 4,5 g/cm³, prikazan na slici 1. Četvrti je najzastupljeniji element u Zemljinoj kori, skup je zbog složenog procesa dobivanja, te velike reaktivnosti i visoke temperature tališta. Troškovi proizvodnje i prerade titana i njegovih legura danas su još uvijek vrlo visoki, zbog čega im je primjena djelomično ograničena [6].



Slika 1. Kristalna šipka titana [6]

Titan je otkrio 1791. godine britanski mineralog William Gregor u Engleskoj u magnetičnom pijesku rijeke Manaccan u Cornwallu te ga nazvao menakonit, a 1795. godine dok je istraživao mineral rutil, njemački kemičar M.H. Klaproth naišao je na oksid novog elementa i nazvao ga titan. Nakon par godina ustanovljeno je da su i titan i menakonit isti elementi [7]. Titan nije magnetičan element, dobar je vodič topline, a koeficijent toplinske rastezljivosti niži je od čelika i upola manji od aluminija što osigurava dimenzijsku stabilnost dijelova proizvedenih od titana. Ovisno o sastavu i procesu prerade, modul elastičnosti materijala na bazi titana je u rasponu od 100 GPa do 120 GPa. U usporedbi s čelikom je elastičniji, a dijelovi izrađeni od titana pokazuju veću krutost od aluminijevih dijelova. Ukoliko se zahtijeva veći stupanj deformacije titanskih dijelova potrebno je provesti međužarenja, jer im je sposobnost hladnog oblikovanja ograničena. Kod viših temperatura sposobnost oblikovanja je bolja, ali se zbog velikog afiniteta titana prema plinovima, prvenstveno kisiku, vodiku, ugljiku i dušiku, ne smije prijeći 950°C. Tijekom deformiranja ili pri toplinskoj obradi na zraku, površina od titana se prekriva oksidnom prevlakom koja se treba kasnije mehanički ukloniti. Zbog toga se toplinska obrada sitnijih dijelova provodi u vakuumu ili u zaštitnoj atmosferi inertnog plina. Titan je vrlo žilav, te se stoga teško obrađuje odvajanjem čestica, a pri tome je moguće i zapaljenje strugotine [6]. U tablici 1. prikazana su osnovna fizikalna i mehanička svojstva titana.

Tablica 1. Svojstva titana [6,8]

Svojstvo	Iznos
Talište, t_t	1668 °C
Vrelište, t_v	3260 °C
Gustoća, ρ (20 °C)	4,51 g/cm^3
Koeficijent linearnog istezanja, α (0 - 100 °C)	8,5·10^{-6}/K
Koeficijent toplinske vodljivosti, λ (0 - 100 °C)	16,75 W/(mK)
Specifični toplinski kapacitet, c (0 - 100 °C)	616 J/(kgK)
Modul elastičnosti, E (20 °C)	108000 MPa
Istezljivost, A	>10 %
Vlačna čvrstoća, R_m	250 – 700 N/mm^2

S obzirom na kemijska svojstva, u hladnom stanju titan ne reagira s vodom niti anorganskim kiselinama i vrućim lužinama, ali se na povišenoj temperaturi može otopiti u jakim koncentriranim kiselinama (fluoridnoj, sumpornoj, klorovodičnoj i fosfornoj), te organskim (oksalna, mravlja, trikloroctena i trifluoroctena kiselina). Čisti titan ima veliki afinitet prema kisiku te se na njegovoj površini stvara tanki oksidni sloj koji mu daje odličnu korozijsku otpornost na korozivne medije (atmosferu, slanu i slatku vodu, razrijeđene otopine kiselina i lužina, te otopine soli). Lako prelazi u pasivno stanje i vrlo je otporan u sredinama u kojima se stvara pasivni film. Međutim, u sredinama koje otapaju oksidacijski sloj nije stabilan [9].

2.1.2. Dobivanje titana

Glavne rude za dobivanje titana su:

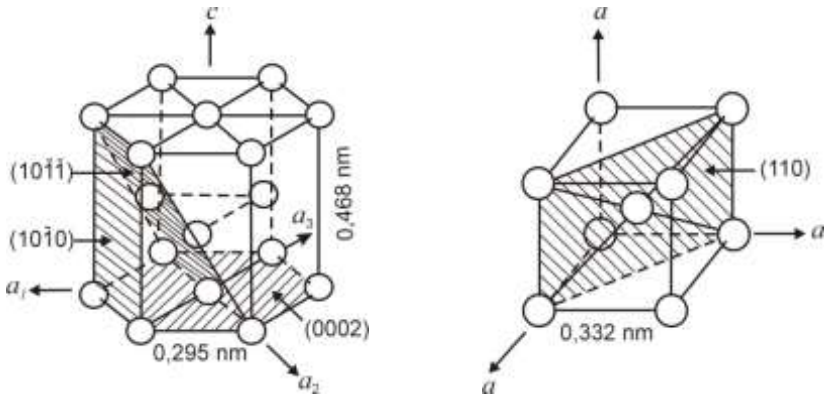
1. ilmenit $FeTiO_3$,
2. rutil TiO_2,
3. perovskit $CaTiO_3$,
4. sfen, te u manjoj mjeri leukoksen i titanomagnetit.

Rude titana se prvo moraju obogatiti, kako bi ih se moglo koristiti, a to se može provesti na jedan od četiri načina: gravitacijom, flotacijom, magnetskom ili elektrostatskom separacijom. Tako dobiveni koncentrati sadrže do 65% TiO_2 (ilmenitni) ili čak 96% TiO_2 (rutilni), te se iz njih dalje proizvode $TiCl_4$ i TiO_2 te konačno čisti titan.
Metalni titan može se dobiti na četiri načina :

1. redukcijom s $TiCl_4$ s Mg ili Na → to je najčešći postupak, poznatiji kao Krollov postupak: produkt redukcije s Mg je redukcijska masa (55-63 % titanove spužve, 20-30 % $MgCl_2$ i 10-20 % neizgreagiranog Mg), dok je produkt redukcije s Na kristalna spužva ili prah,
2. redukcijom TiO_2 s Ca ili CaH_2 → sitnozrnati prah titana,
3. elektrolizom → krupno kristalni talog titana,
4. toplinskom disocijacijom halogenida titana → sitnozrnati ili krupnozrnati štapovi titana [7].

2.2. LEGURE TITANA I FAZNI DIJAGRAM Ti-Nb

S obzirom da ima alotropska svojstva, titan može postojati u više kristalnih oblika. Ovisno o termodinamičkim uvjetima, najčešće kristalizira u jednoj od dvije alotropske modifikacije. Na nižim temperaturama stabilna je gusto složena heksagonska struktura (eng. *hcp*) koja je poznata kao α, dok je iznad 882 °C pa sve do temperature taljenja titana (1672 °C) stabilna volumno (prostorno) centrirana kubična struktura (eng. *bcc*) poznata kao β faza, slika 2. Temperatura transformacije α ↔ β ovisi o čistoći osnovnog metala odnosno prisustvu legirnih elemenata, intersticijskih i supstitucijskih, odnosno onih koji stabiliziraju α ili β fazu [10,11].



Slika 2. Elementarne ćelije α titana (lijevo) i β titana (desno) [10]

Dodatkom legirnih elemenata dobivaju se legure titana koje imaju bolja svojstva od čistog titana. U prvom redu, legure su otpornije na koroziju, lakše se oblikuju i obrađuju, otpornije su na visoke temperature od čistog titana. U tablici 2. su prikazani legirni elementi koji se najčešće koriste za legiranje titana [12].

Tablica 2. Najčešći legirni elementi titana [12]

α stabilizatori		β stabilizatori	
intersticijski	supstitucijski	intersticijski	supstitucijski
O, N, C	Al, Pb	H	Ag, Au, Nb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Ta, W, V

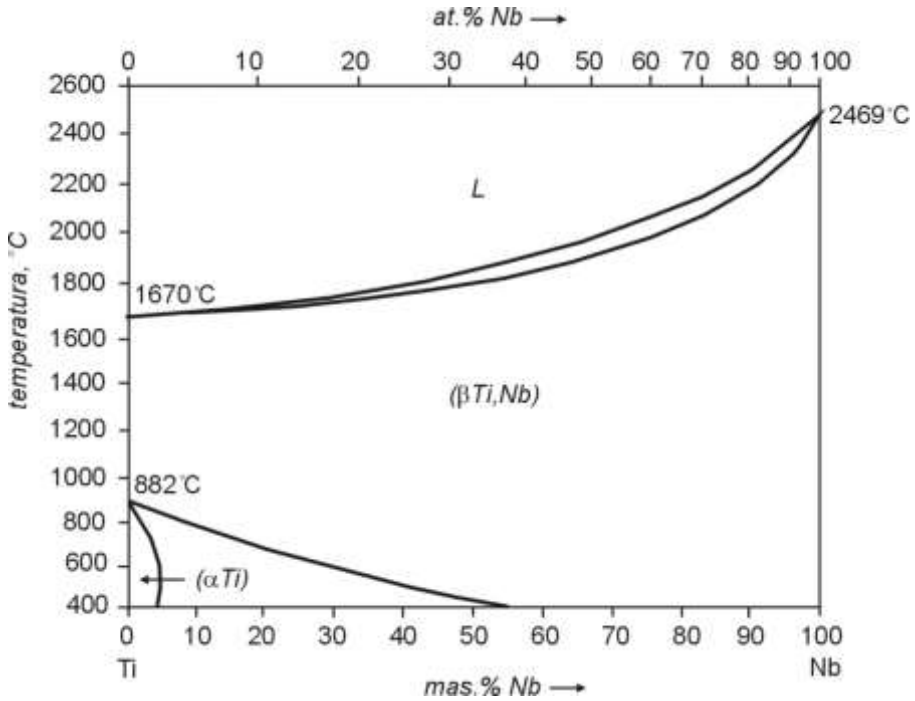
Prema mikrostrukturi stabilnoj na sobnoj temperaturi, legure titana se dijele na:

1. α-legure – legure koje sadrže stabilizatore α faze (ugljik, dušik, kisik i aluminij); imaju visoku čvrstoću i žilavost, sposobnost zavarivanja, stabilne su na povišenim temperaturama, te otporne na koroziju i oksidaciju. Nisu toplinski očvrstljive, dobre su lomne žilavosti te su vrlo dobro postojane prema puzanju u temperaturnom području od 315-590 °C. Ove su legure prvenstveno namijenjene uporabi pri povišenim temperaturama iako se dobro ponašaju i pri niskim temperaturama, zahvaljujući heksagonskoj strukturi koja osigurava žilavost i čvrstoću [6],
2. β-legure – legure koje sadrže stabilizatore β faze (krom, željezo, nikal i molidben); imaju nizak modul elastičnosti, visoku tvrdoću, veliku duktilnost,

sposobnost hladnog oblikovanja deformiranjem i zavarivanja, a glavni nedostatak im je krhkost na niskim temperaturama [8,13],

3. (α+β) legure – predstavljaju kompromis između α- i β- legura, odnosno sadrže dovoljnu količinu β-stabilizatora da prošire α+β područje do sobne temperature, dok im svojstva ovise o udjelima α i β faza; općenito se koriste u primjenama koje zahtijevaju veću čvrstoću, dobru žilavost, dobro ponašanje pri umoru i odličnu otpornost na koroziju [6,8,10].

Na slici 3 prikazan je fazni dijagram Ti-Nb.



Slika 3. Fazni dijagram Ti-Nb [14]

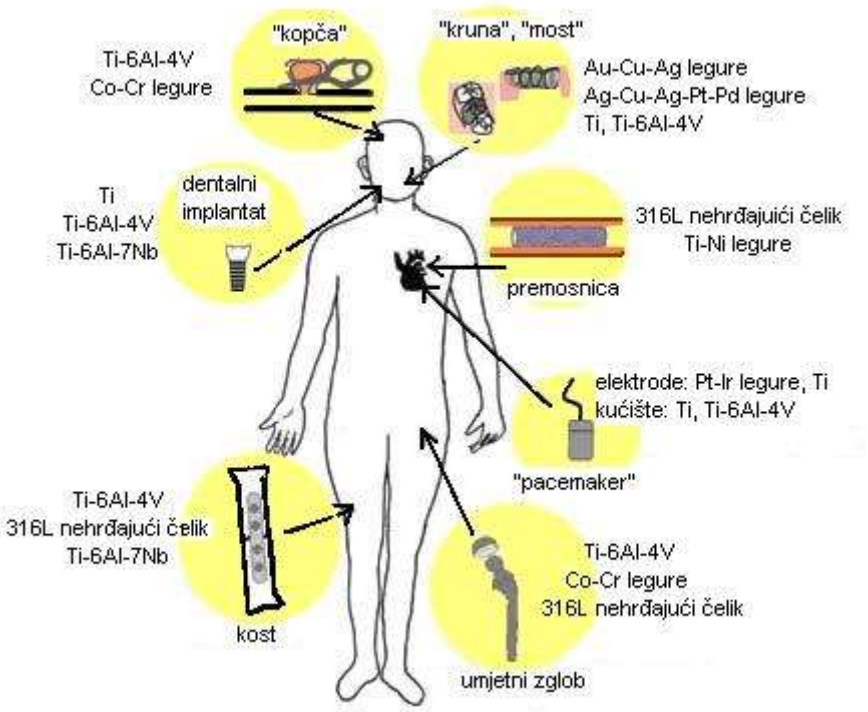
Na prikazanom faznom dijagramu uočava se neprekinuto područje β čvrste otopine, koje ukazuje na potpunu topljivost niobija u β titanu. Dakle, važno je što ne nastaje nikakav intermetalni spoj koji bi mogao narušiti mehanička svojstva legure. Osim što snažno pospješuje formiranje β faze titana, niobij nije toksičan i ne uzrokuje alergijske reakcije, što Ti-Nb legure čini atraktivnim za izradu biomedicinskih implantata. Povoljno djeluje na svojstva legura titana tako što im povećava čvrstoću i plastičnost, te otpornost na koroziju, a snižava modul elastičnosti [11,14]. Naime, niobij je srebrni, sjajni metal, dobre duktilnosti i oblikovljivosti. Otporan je na koroziju, zbog sloja oksida koji se formira na njegovoj površini. Zbog dobrih svojstava često se koristi kao legirni element [7,15].

2.3. PRIMJENA TITANA I NJEGOVIH LEGURA U BIOMEDICINI

Biometalni ili biokompatibilni metalni materijali su metalni materijali koji se primjenjuju u kontaktu sa stanicama, tkivima ili tjelesnim tekućinama ljudskog organizma. Koriste se za nadogradnju ili zamjenu strukturnih komponenti ljudskog organizma kako bi se

nadomjestila oštećenja do kojih dolazi zbog bolesti, starenja, ili nesretnih slučajeva. S obzirom na izvrsna mehanička svojstva i dobru elektroprovodljivost, biomaterijali se koriste za izradu medicinskih implantata, poput umjetnih zglobova, dentalnih implantata, ortodontskih žica, stentova, fiksacijskih pločica, ali i medicinskih elektronskih uređaja, „pacemaker“ elektroda i umjetnih pužnica, koje su prikazane na slici 4 [16].

Kako bi se zadovoljili zahtjevi za dužim ljudskim životom i implatantacijom kod bolesnika, razvoj novih metalnih legura za biomedicinske primjene ima za cilj osigurati konstrukcijske materijale s izvrsnom kemijskom, biološkom i mehaničkom biokompatibilnošću. Zbog toga se razvijaju legure titana, koje sadrže biokompatibilne elemente kao što su cink, niobij, molidben, a pokazuju izvrsna mehanička svojstva, prvenstveno nizak modul elastičnosti [17].



Slika 4. Implantati izrađeni od metalnih biomaterijala [11]

Kako bi se mogli primjenjivati u biomedicini, biokompatibilni materijali moraju posjedovati određena svojstva:

1. netoksičnost – s obzirom na oslobađanje metalnih iona i drugih produkata, koji mogu utjecati na pojavu raznih bolesti,
2. izvrsna otpornost prema koroziji – jer je njihova korozija povezana i s toksičnošću, ali i s izdržljivošću materijala implantiranog u ljudski organizam,
3. izdržljivost – tijekom cijelog svog radnog vijeka u organizmu moraju funkcionirati bez oštećenja, što podrazumijeva njihovu izvrsnu čvrstoću pri koroziji i trenju, te minimalno otpuštanje čestica pri trenju i trošenju,
4. čvrstoća i žilavost – zbog ograničenih dimenzija, implantati moraju biti što lakši, a vrijednosti čvrstoće i žilavosti im moraju biti dovoljno visoke,
5. niske vrijednosti modula elastičnosti – trebaju biti što sličnije modulu elastičnosti ljudskih kostiju (4 – 40 GPa),

6. biokompatibilnost – mora postojati izraziti afinitet stanica ljudskog tkiva prema površini biomaterijala [16,18].

Krajem 20. i početkom 21. stoljeća, u biomedicinskom inženjerstvu uglavnom se koristio komercijalno čisti (CP) titan i titanova legura Ti-6Al-4V [16,19]. Komercijalno čisti titan se prije svega koristi u dentalnoj medicini za izradu dentalnih implantata te u ortopediji za proteze. Unatoč dugogodišnjim kliničkim ispitivanjima koja su pokazala odličnu biokompatibilnost legura titana, još uvijek je prisutan strah od oslobađenja toksičnih elemenata, npr. vanadija, zbog čega su se u legure titana počeli uvoditi inertniji elementi, poput niobija i cirkonija [16]. U SAD-u je razvijena β legura Ti-13Nb-13Zr koja pokazuje izuzetna svojstva. Naime, pokazuje niske vrijednosti modula elastičnosti, a čvrstoću veću od komercijalne Ti-6Al-4V legure te je zbog toga zanimljiva za primjenu u biomedicini [19].
U dentalnoj medicini, u protetici, od titana se izrađuju krunice, mostovi, kombinirani fiksno-mobilni radovi te implantati, slika 5. Pri tome se najčešće koristi legura titana s 20% kroma i 0,2% silicija, onda s 25% paladija i 5% kroma ili Ti-6Al-4V legura. Ove legure imaju visoku tvrdoću, čvrstoću i rastezljivost. U ortodonciji se od legura titana izrađuju bravice i razne vrste žica. Za tu se svrhu koriste legure titana s različitim udjelima paladija, kroma i vanadija te legura titana s niklom, poznata kao legura s prisjetljivošću oblika. One imaju veliku tvrdoću i čvrstoću, dok legura s prisjetljivošću oblika ima i veliku elastičnost [20].



Slika 5. Dentalni implantati od legura titana [21]

Implantati često moraju podnositi određena mehanička oštećenja. Zbog izvrsnog omjera čvrstoće, mase i ponašanja pri zamoru te zbog relativno niskog modula elastičnosti, legure titana su sve češći izbor za izradu ortopedskih pomagala. Tradicionalno se koriste kao implantati za zamjenu kuka, zglobova koljena te za pločice i vijke za fiksaciju kostiju, slika 6 [22].



Slika 6. Ortopedski implantati - dijelovi umjetnog kuka izrađeni od legure titana [22]

U samom početku za medicinsku primjenu koristila se legura Ti-6Al-4V, a nakon otkrića moguće toksičnosti aluminija i vanadija razvijene su nove legure, kao npr. Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-13Nb-13Zr, Ti-35Nb-7Zr5Ta i Ti-30Ta. S obzirom da titan nije magnetičan, omogućuje i operacije u magnetskom polju nuklearne spiralne tomografije.

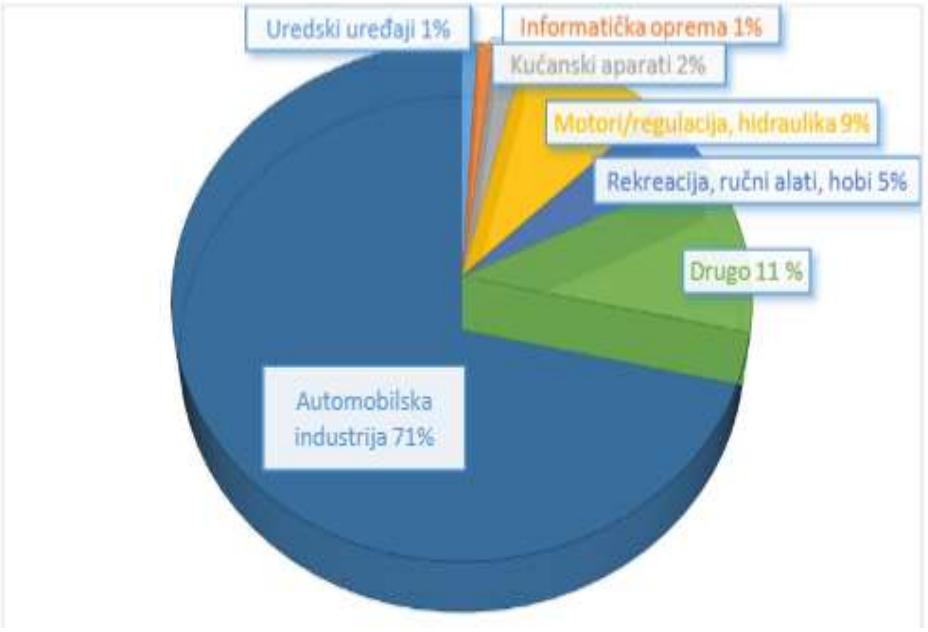
2.4. OPĆENITO O METALURGIJI PRAHA

Metalurgija praha je tehnologija za proizvodnju praha i gotovih dijelova, zagrijavanjem kompaktiranog praha na temperaturu malo nižu od temperature taljenja.
Primjena metalurgije praha seže u daleku prošlost. Iz tablice 3 je vidljivo da su još drevni Egipćani 3000 g.pr.n.e. izrađivali željezne alate, dok se značajan razvoj metalurgije praha odvio početkom 19. st. prilikom dobivanja platine [23].

Tablica 3. Povijesni razvoj metalurgije praha [23]

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.	Tvrdi 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 očvrsnuti 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

Metalurgijom praha proizvode se visokokvalitetni dijelovi složenog oblika s visokom dimenzijskom točnošću na ekonomičan način. Budući da je visoko isplativa samo u velikoj serijskoj proizvodnji, najviše se primjenjuje u automobilskoj industriji, na koju otpada oko 70 % ukupne proizvodnje metalurgijom praha, slika 7. Međutim, sve se više upotrebljava i u informatičkoj, vojnoj, sportskoj i zrakoplovnoj industriji [6].



Slika 7. Prikaz proizvodnje metalurgije praha po industrijskim granama [8]

Postupci metalurgije praha sastoje se od četiri osnovna tehnološka postupka :

1. proizvodnja praha:
   - mehanički postupci (udarno djelovanje - trenutno drobljenje materijala, atritiranje - usitnjavanje trenjem, sječenje - za ekstremno tvrde materijale, tlačenje - razgradnja pomoću sile pritiska);
     - mljevenje praha
     - mehaničko legiranje
     - strojna obrada,
   - elektrolitičke tehnike
   - kemijske tehnike (redukcija oksida metala, hidrid-dehidrid postupak, postupak reakcijske sinteze, taloženje iz otopine soli metala, isparavanje – kondenzacija)
   - atomizacija (vodom ili plinom, centrifugalna ili u vakuumu)
   - dobivanje specifičnih i ultradisperznih metalnih prahova,
2. stvaranje mješavine prahova,
3. kompaktiranje praha,
4. sinteriranje.

Općenito, postupke metalurgije praha možemo podijeliti u dvije osnovne skupine:

1. konvencionalni postupci – oni karakteriziraju osnovne tehnološke operacije, npr.: miješanje, hladno i toplo kompaktiranje te sinteriranje,

2. postupci kojima se postižu pune gustoće; injekcijsko prešanje, vruće izostatko prešanje, kompaktiranje valjanjem, kovanje praha, ekstruzija praha.

Postupak sinteriranja se provodi nakon kompaktiranja, u pećima s odgovarajućom atmosferom. Tijekom sinteriranja može se koristiti jedan od dva mehanizma sinteriranja:

1. sinteriranje u čvrstoj fazi – karakterizira ga vrlo mala promjena volumena i dimenzija, te dobra kontrola tolerancija kao posljedica slabog zgušnjavanja; koristi se uglavnom samo za sinteriranje čelika,
2. sinteriranje u tekućoj fazi – karakterizira ga povećanje gustoće, velika promjena volumena i dimenzija, te slabija kontrola tolerancija; koristi se za različite sustave legura.

Koji će se mehanizam primijeniti, ovisi o maksimalnoj temperaturi ciklusa sinteriranja, koja je određena metalurškim promjenama tijekom procesa sinteriranja te promjenama dimenzija i oblika gotovog proizvoda [23].

Metalurgija praha koristi se za proizvodnju sljedećih grupa materijala :

1. metali s visokim talištem (W, Mo, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf),
2. tvrdi metali na bazi karbida volframa, titana i tantala te kobalt,
3. metali koji se zbog velikih razlika u temperaturi taljenja ne miješaju u tekućem stanju, tj. međusobno se ne legiraju (materijali za kontakte, volfram-bakar, srebro-kadmij-oksid, dijamant-metalni materijali, kompoziti i metal-keramika),
4. materijali kod kojih je određena količina poroznosti osnovni zahtjev s aspekta primjene (filteri za tekućine i plinove, porozne elektrode, dijafragme, katalizatori i dr.) [23].

Može se reći da je metalurgija praha grana moderne industrije kojom se proizvode komponente visoke kvalitete, gotovo konačnog oblika s homogenim i reproducibilnim svojstvima bez gubitka materijala.

Prednosti metalurgije praha su sljedeće:

- postižu se točne dimenzije gotovih proizvoda i mogu se proizvesti jednostavni i složeni oblici,
- postiže se jednolika sitnozrnata mikrostruktura, te je moguće razvijati materijale novih mikrostruktura,
- mogu se proizvoditi dijelovi smjese međusobno netopljivih metala, smjese keramika i metala, i mogu se oblikovati metali koje je nemoguće oblikovati drugim postupcima,
- mogu se proizvoditi dijelovi željenog stupnja poroziteta uz postizanje visokog stupnja iskoristivosti materijala,
- postižu se bolja magnetska svojstva i automatizacijom procesa može se postići velika produktivnost,
- ušteda energije i troškova proizvodnje, tzv. zelena tehnologija [23,24].

Neki od nedostataka su :

- visoka cijena polaznih prahova i potrebne opreme i alata,
- otežano rukovanje prahovima i stroga kontrola svih segmenata proizodnje,
- skladištenje i rukovanje prahom mora biti u čistoj okolini kompaktiranja,
- složena i skupa izrada kalupa za oblikovanje praha tijekom kompaktiranja,
- oblici i dimenzije gotovih proizvoda su ograničeni, a iskoristivi i ekonomični jedino za velikoserijsku proizvodnju [23].

2.5. METALURGIJA PRAHA TITANA

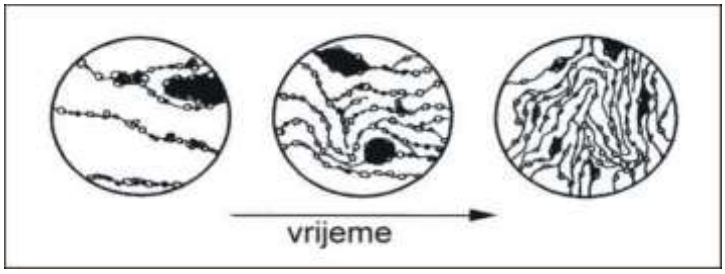
Iako se još uvijek titan i njegove legure primarno proizvode taljenjem i lijevanjem, zahvaljujući nižoj cijeni konačnog proizvoda sve se više proizvode metalurgijom praha. Kao glavna prednost postupaka metalurgije praha za proizvodnju dijelova od legura na bazi titana je mogućnost postizanja homogenog sastava, posebice u velikim komadima (npr. diskovi turbina). Osim toga, dijelovi izrađeni metalurgijom praha ne pokazuju značajnu kristalografsku teksturu ili anizotropiju oblika zrna, te su stoga izotropni s gledišta mehaničkih svojstava [23].

Metalurgija praha titana i njegovih legura može se prema polaznim materijalima temeljiti na dva pristupa, jer polazni materijali mogu biti mješavina elementarnih prahova ili već predlegirani prahovi određenog sastava. Prednost korištenja takvog, već miješanog/predlegiranog titana, je znatno niža cijena kako titana, tako i ostalih elementarnih prahova. U tom slučaju, polaznom materijalu (sitna nepravilna zrna titana, otpad iz procesa lijevanja) dodaju se legirni elementi u obliku praha, te se takva izmješana smjesa kompaktira, pri čemu se postiže gustoća do 85 – 90% od teorijske. Nakon toga se u svrhu homogenizacije i povećanja gustoće na do 95 – 99,5% od teorijske, provodi sinteriranje. Najčešće korišteni prahovi su spužvasti i hidrogenirani-dehidrogenirani (HDH) titan, dok su najučinkovitije tehnologije u izradi struktura hladna (CIP, *eng. cold izostatic pressing*) i topla (HIP, *eng. hot izostatic pressing*) konsolidacija praha koje rezultiraju znatno gušćim komponentama u usporedbi sa sinteriranim materijalima ili s neporoznim materijalima [23,25].

Prvi korak u procesu izrade strukture u metalurgiji praha je proizvodnja titanovog praha. Sirovine za dobivanje praha mogu biti titanove rude koje se koriste u klasičnim procesima proizvodnje, ali može biti i otpad koji se dobije nakon klasičnih obrada glodanjem. Međutim, prah koji je dobiven iz otpada može sadržavati mnoge nečistoće, pa je prvo potrebno ukloniti ih prije procesa usitnjavanja čestica.

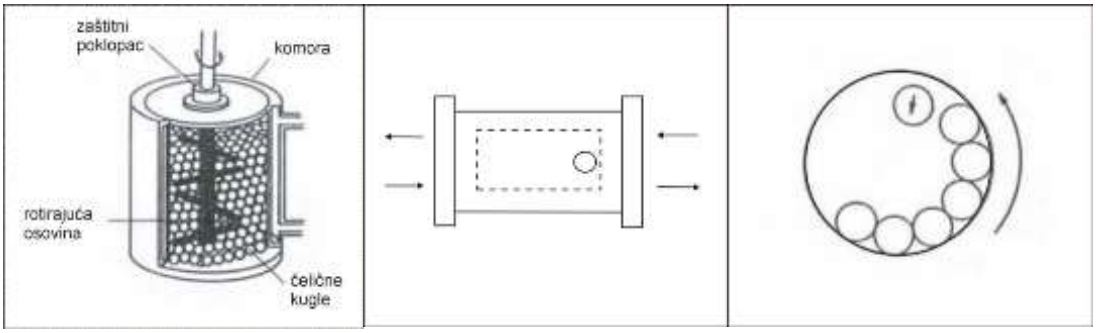
2.5.1. Mehaničko legiranje i sinteriranje

Mehaničko legiranje je visokoenergetski proces za proizvodnju prahova različitog sastava s homogenom i sitnom mikrostrukturom, a koji se ostvaruje mljevenjem. U biti je to legiranje u čvrstom stanju hladnim, uzastopnim zavarivanjem i lomom čestica prahova. Ovim procesom moguće je razviti posebne mikrostrukture koje su neophodne za postizanje dobrih mehaničkih svojstava na visokim temperaturama. Proces se odvija tako da se smjesa, u kojoj je glavna komponenta duktilna matrica, melje duži vremenski period. Pri tome dolazi do stalne visoko-energetske interakcije kuglica-prah, sa duktilnom fazom koja prolazi kroz kontinuirani ciklus plastične deformacije, loma i ponovnog spajanja. Na taj način se fine dispergirane čestice korak po korak implantiraju u unutrašnjost duktilne faze. Na slici 8 prikazano je implantiranje dispergiranih čestica.



Slika 8. Implantiranje dispergiranih čestica u duktilnu matricu i formiranje lamelarnih struktura tijekom mehaničkog legiranja [23]

Mehaničko se legiranje provodi u različitim vrstama mlinova. To mogu biti (slika 9): atritori, vibracijski mlinovi ili konvencionalni mlinovi s kuglicama [23].



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

Slika 9. Shematski prikaz procesa mehaničkog legiranja u različitim mlinovima [23]

Potrebno je određeno vrijeme da bi se dobili prahovi željenih svojstava. Ono ne smije biti niti kratko, jer se tada proces ne provede u potpunosti, niti predugo, jer onda dolazi do aglomeracije sitnih čestica. Kako bi skratili vrijeme procesa mljevenja, potrebno je smanjiti promjer kuglica za mljevenje.
U ovom procesu se javlja problem kontaminacije prahova. On se može smanjiti upotrebom kuglica i posude za mljevenje izrađenih od istog materijala od kojeg je i prah [23].

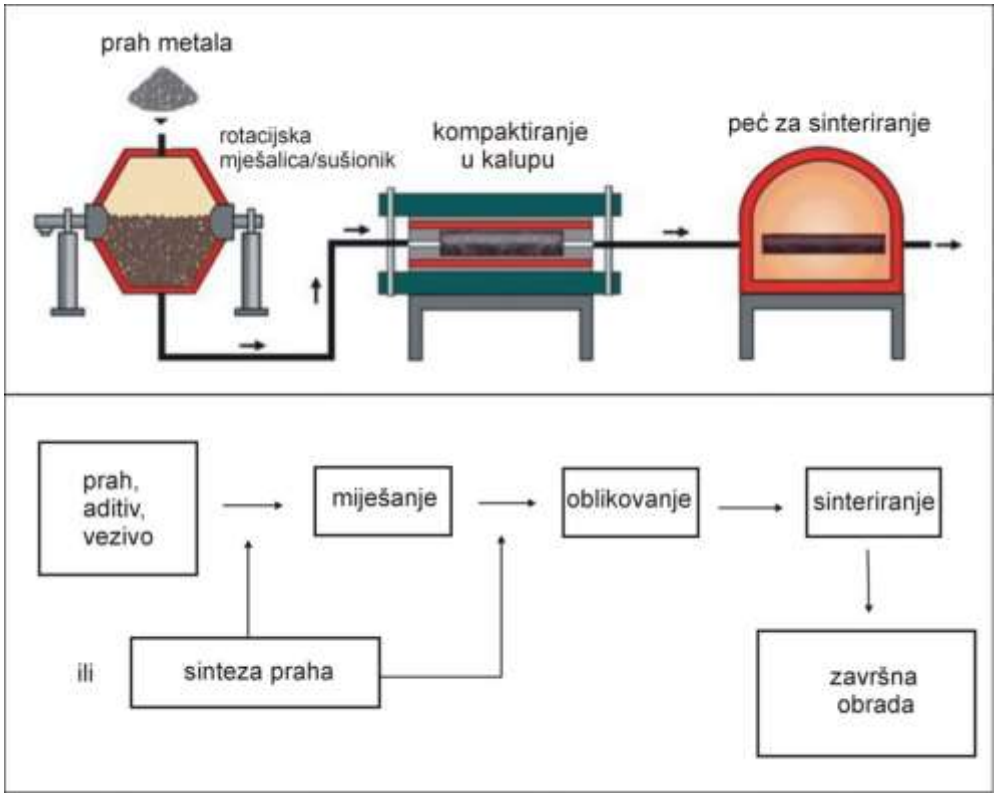
Sinteriranje je tehnološka operacija postupka metalurgije praha, koja se definira kao postupak konsolidacije praha ili otpreska željenog sastava u kontroliranim uvjetima temperature i vremena. Definira se i kao tehnika za proizvodnju materijala i dijelova kontrolirane gustoće iz prahova metala ili keramika primjenom toplinske energije. Objašnjava se kao toplinom 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. Proces sinteriranja određuje nekoliko čimbenika od kojih su najvažniji: temperatura, vrijeme i atmosfera u peći. Ukoliko se poveća temperatura sinteriranja, povećaju se i brzina i opseg svih promjena koje se odvijaju tijekom sinteriranja. Bez obzira na povećanje stupnja sinteriranja s vremenom, taj utjecaj vremena i dalje je razmjerno mali u odnosu na utjecaj temperature.

Što se tiče atmosfere u peći u kojima se provodi sinteriranje, one moraju biti kompatibilne s materijalom od kojeg je napravljena unutrašnjost peći i s grijačima koji su u

dodiru s primjenjenom atmosferom. Najznačajnija uloga atmosfere u peći za sinteriranje je sprječavanje oksidacije. Zbog toga se za sinteriranje većine metalnih i nekih keramičkih proizvoda koriste zaštitni plinovi. Postoji samo nekoliko plemenitih metala i konvencionalne keramike za čije sinteriranje nije potrebna zaštitna atmosfera.

Najčešće korištene atomsfere za sinteriranje su: vodik, dušik, argon, helij i vakuum. Za sinteriranje metalih dijelova najviše se upotrebljavaju reducirajuće atmosfere. Čisti vodik je za tu svrhu dosta prikladan, međutim nije ekonomičan osim u slučajevima proizvodnje visoko vrijednih proizvoda. Dušik je inertan prema većini metala i legura i nije zapaljiv, poput helija i argona, te se zbog toga koristi za sinteriranje visoko taljivih i vrlo reaktivnih metala. Prednost sinteriranja u vakuumu je prvenstveno bolja fleksibilnost i kontrola temperaturnog ciklusa, zatim niži troškovi rada i bolja kvaliteta konačnog proizvoda. Glavni nedostatak je visoka cijena koja proizlazi iz visoke cijene električne energije, koja je potrebna za osiguravanje vakuuma te ulja za odgovarajuće pumpe.
Ovakav postupak sinteriranja se uglavnom koristi za sinteriranje brzoreznih i visokolegiranih čelika, tvrdih metala i legura titana te u proizvodnji reznih alata.

Sam proces sinteriranja najčešće se provodi pri temperaturama u rasponu od 60-90% temperature taljenja glavnog konstituenta metala ili legure. Na slici 10 je prikazan postupak proizvodnje sinteriranih dijelova [23].



Slika 10. Shematski prikaz proizvodnje sinteriranih dijelova [23]

U procesu sinteriranja koriste se peći koje se klasificiraju kao komorne („batch-type“) ili protočne peći. Veliki dio peći za sinteriranje koje se koriste za masovnu proizvodnju je kontinuiranog tipa, što znači da se kompakt kontinuirano kreće kroz peć. U pećima temperatura rijetko prelazi 1150°C, a to osiguravaju grijači elementi od 80/20 nikal-krom legure. Ako su potrebne više temperature, onda se mogu koristiti grijači od silicijevog karbida. [23].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. SINTEZA TITAN-NIOBIJ LEGURE METALURGIJOM PRAHA

U ovom radu je sintetizirana Ti-Nb legura tehnologijom metalurgije praha. Pripremljeno je 8 uzoraka legure titana s dodatkom 20 at.% niobija u svrhu karakterizacije mikrostrukture kako bi se utvrdili najoptimalniji tehnološki parametri za postizanje mikrostrukture sa zadovoljavajućim karakteristikama za primjenu u biomedicini.

Karakteristike prahova navedene su u tablici 4 i prikazane na slici 11.

Tablica 4. Karakteristike polaznih prahova

Materijal	Čistoća, %	Veličina čestica, μm	Oblik čestica	Gustoća, g/cm^3
Ti prah	99,8	45-75	sferni	4,51
Nb prah	99,9	<65	sferni	8,57



Slika 11. Polazni prahovi titana i niobija

Odvage prahova (slika 12) potrebnih za dobivanje legure sastava $Ti_{80}Nb_{20}$ izračunate su prema relaciji:

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

gdje je: *at.%(Ti)* – atomski udio titana u leguri,
Ar(Ti) – relativna atomska masa titana,
m(Ti) – masa titana,
at.%(Nb) – atomski udio niobija u leguri,
Ar(Nb) – relativna atomska masa niobija,
m(Nb) – masa niobija.

Prvo je odvagano 4 grama praha titana, te je prema formuli:

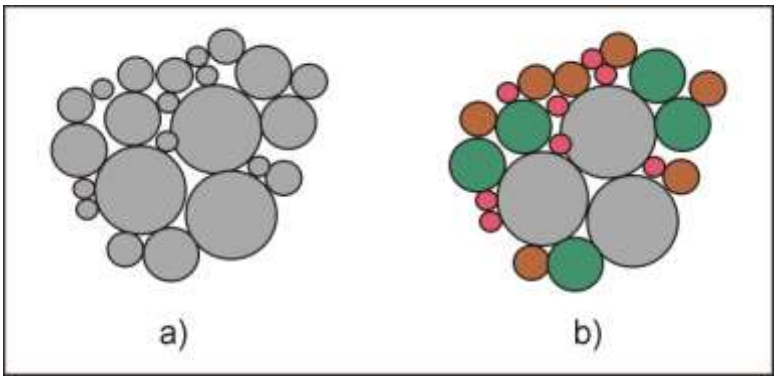
$$m(Nb) = m(Ti) \cdot \frac{at.\%(Nb) \cdot Ar(Nb)}{at.\%(Ti) \cdot Ar(Ti)} \quad (2)$$

izračunata odgovarajuća masa praha niobija (1,94 grama) koju ju potrebno dodati prahu titana kako bi se dobila legura zadanog kemijskog sastava. Dakle, smjesa je bila ukupne mase 48g, a sastojala se od 32,32 g Ti i 15,68 g Nb.



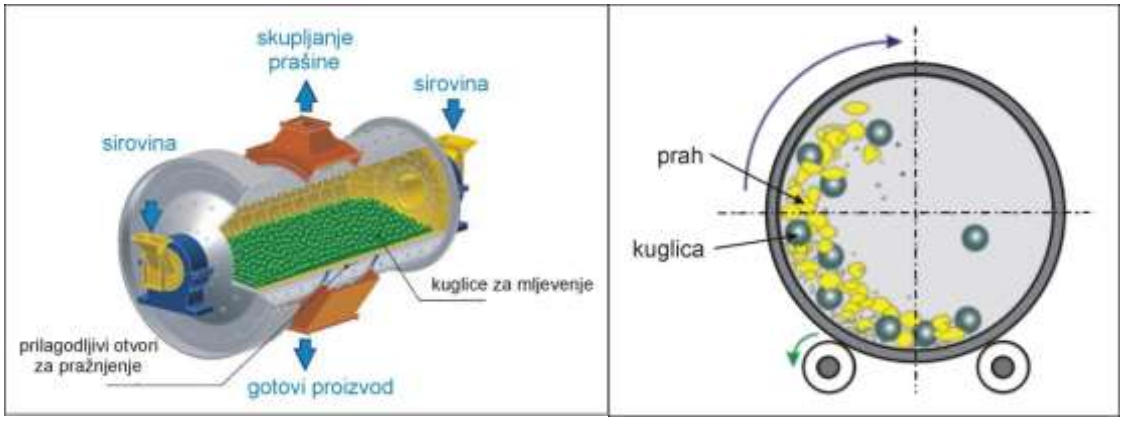
Slika 12. Vaganje polaznih prahova

Polazna mješavina dobivena je miješanjem prahova titana i niobija u kugličnom mlinu. Miješanje je tehnika kojom se postiže homogena masa praha, te je obavezna prije postupka kompaktiranja, osim u slučaju kada se kompaktira samo jedna vrsta praha. Ipak, razlikujemo miješanje (*eng. blending*) (slika 13a) i umiješavanje (*eng. mixing*) (slika 13b) prahova.



Slika 13. Miješanje i umiješavanje prahova [23]

Miješanje podrazumijeva prahove istog kemijskog sastava, ali je moguća različita veličina čestica, dok umiješavanje podrazumijeva prahove različitog kemijskog sastava i različitih veličina čestica prahova [23]. Dakle, u ovom eksperimentu je provedeno umiješavanje prahova titana i niobija, u mlinu s kuglicama (slika 14) u trajanju od 30 minuta, na sobnoj temperaturi u zaštitnoj atmosferi argona.



Slika 14. Shematski prikaz procesa mljevenja materijala u mlinu s kuglicama [23]

Nakon umiješavanja prahova provedeno je prešanje (kompaktiranje) praškaste smjese na hidrauličkoj preši (slika 15) pod tlakom 80 MPa odnosno 160 MPa.



Slika 15. Hidraulična preša

Dobivenim otprescima (kompaktima), slika 16, izmjerene su dimenzije (promjer, *d* i visina, *h*) te masa, *m*. Iz dobivenih brojčanih podataka za dimenzije izračunata je gustoća ρ otpresaka prema formuli:

$$\rho_{otpreska} = \frac{m}{V} = \frac{m}{r^2 \cdot \pi \cdot h} = \frac{m}{\frac{d^2}{4} \cdot \pi \cdot h} \quad (3)$$



Slika 16. Otpresak $Ti_{80}Nb_{20}$ legure

Teorijska gustoća $Ti_{80}Nb_{20}$ legure izračunata je prema formuli:

$$\frac{1}{\rho(Ti_{80}Nb_{20})} = \frac{at.\%(Ti)}{\rho(Ti)} + \frac{at.\%(Nb)}{\rho(Nb)} \quad (4)$$

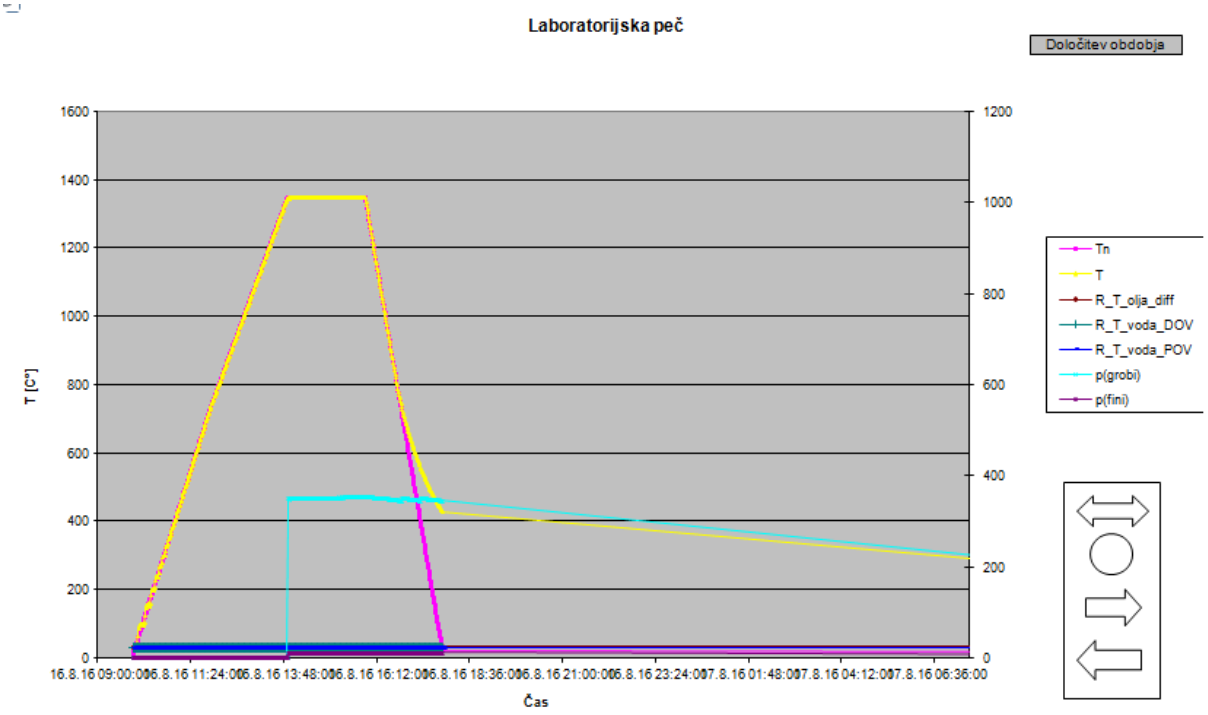
Sinteriranje uzoraka $Ti_{80}Nb_{20}$ legure, nakon prešanja, provedeno je u cijevnoj peći u atmosferi argona s parametrima navedenim u tablici 5.

Tablica 5. Parametri prešanja i sinteriranja

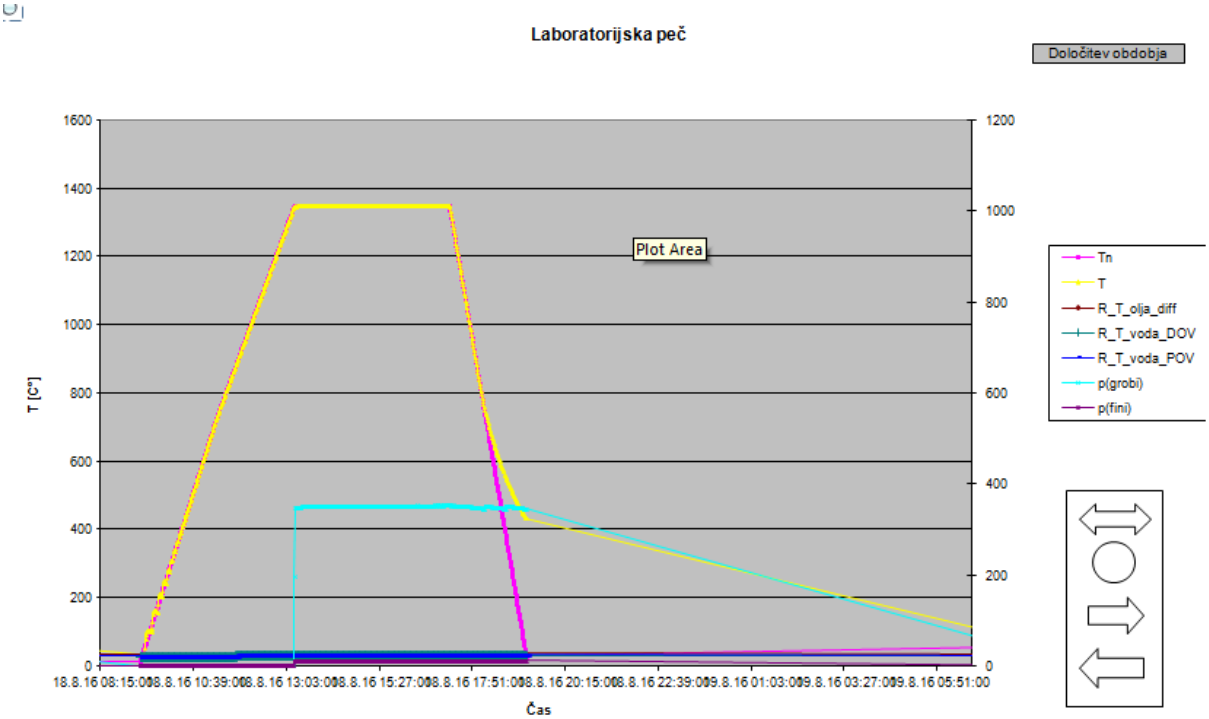
Red.br. uzorka	Tlak prešanja, MPa	Temperatura sinteriranja, °C	Vrijeme sinteriranja, h
1.	80	1100	2
2.	80	1350	2
3.	80	1100	4
4.	80	1350	4
5.	160	1100	2
6.	160	1350	2
7.	160	1100	4
8.	160	1350	4

Postupak sinteriranja proveden je u tri stadija (slika 17):

1. zagrijavanje uzoraka brzinom 10 °C/min do temperature sinteriranja,
2. sinteriranje; držanje uzoraka na konstantnoj temperaturi 2h/4h i
3. hlađenje uzoraka u peći do sobne temperature.



a) za vrijeme sinteriranja od 2 sata



b) za vrijeme sinteriranja od 4 sata

Slika 17. Tijek sinteriranja

Nakon sinteriranja uzorci su ponovo vagani kako bi se vidjelo da li je došlo do eventualnog gubitka materijala te im je određena sinterirana gustoća.

3.2. METODE KARAKTERIZACIJE SINTERIRANE TITAN-NIOBIJ LEGURE

3.2.1. Određivanje gustoće

Gustoća sinteriranih uzoraka $Ti_{80}Nb_{20}$ legure određena je prema Archimedovom principu. Archimedov princip, odnosno fizički zakon uzgona, govori da na tijelo koje je potpuno ili djelomično uronjeno u tekućinu (ili plin), u mirovanju djeluje sila uzgona, veličine jednake volumenu/masi tekućine koju uronjeno tijelo istiskuje. Volumen istisnute tekućine je jednak volumenu tijela koje je u potpunosti uronjeno u tekućinu [26].
U ovom eksperimentu uzorci su uronjeni u menzuru s vodom, kojoj su dodane 2 kapi alkohola radi sprječavanja pojave mjehurića zraka odnosno pogrešnog očitavanja volumena. Iz očitanih volumena i izvagane mase sinteriranih uzoraka, izračunata je sinterirana gustoća prema formuli:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_1 - V_2} \tag{5}$$

gdje je V_1 volumen vode s uzorkom, a V_2 volumen vode bez uzorka.

S obzirom da je nakon sinteriranja uzorak porozan, izračunat je i volumni udio pora V_p u sinteriranim uzorcima, prema formuli:

$$V_p = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot 100\% \tag{6}$$

Sinteriranim uzorcima izmjerene su dimenzije kako bi se odredio koeficijent zgušnjavanja (denzifikacije) Φ, prema formuli:

$$\Phi = \frac{\rho_s - \rho_{ot}}{\rho_t - \rho_{ot}} \cdot 100\% \tag{7}$$

gdje je ρ_s gustoća sinteriranog uzorka, ρ_{ot} gustoća otpreska, a ρ_t teorijska gustoća.

Promjena volumena izračunata je prema formuli:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{\Delta h}{h} + \frac{2\Delta r}{r} \tag{8}$$

dok je promjena mase (prirast/gubitak), Δm, izračunata prema formuli:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\% \tag{9}$$

3.2.2. Metalografska priprema uzorka

Za analizu mikrostrukture najčešće se koriste svjetlosni i scanning elektronski mikroskop. U tu svrhu uzorke je potrebno pripremiti na odgovarajući način. Prvi korak je ulaganje u određenu masu. S obzirom da su u ovom eksperimentu uzorci analizirani na scanning elektronskom mikroskopu, bilo je potrebno uložiti ih u vodljivu (ugljičnu) masu. To je učinjeno postupkom vrućeg prešanja u uređaju SimpliMet 1000, tvtrke Buehler, slika 18.



Slika 18. Ulaganje uzoraka u vodljivu masu postupkom vrućeg prešanja

Postupak vrućeg prešanja proveden je na način da je u uređaju za vruće prešanje ugljična masa u praškastom obliku nasipana preko dva uzorka odjednom. Zatim je provedeno sabijanje praškaste mase pod tlakom od 250 bara na temperaturi od 180 °C tijekom 2,5 minute, nakon čega je uslijedilo hlađenje vodom tijekom 2,5 minute.
U svakom su izbrusku smještena su po dva sinterirana uzorka (slika 19) zbog uštede materijala (vodljive mase, brusnog papira, suspenzije za poliranje, vode) te vremena.

Nakon ulaganja u vodljivu masu, uzorci su brušeni i polirani na uređaju Buehler „Phoenix Beta“ (slika 19). Parametri postupaka brušenja i poliranja navedeni su u tablici 6.



Slika 19. Uređaj za brušenje i poliranje (lijevo); polirani izbrusci (desno)

Brušenje je provedeno SiC brusnim papirima različite gradacije, od najgrubljeg (120) do najfinijeg (1000). Tijekom brušenja uzorci su konstantno ispirani i hlađeni vodom kako bi se odstranile nečistoće, tj. čestice brusnog papira, uložne mase i samog uzorka, te kako bi se spriječila eventualna promjena mikrostrukture do koje bi moglo doći uslijed razvijanja topline. Poliranje je provedeno na posebnoj tkanini od mikrovlakana, tzv. „filcu“ uz dodatak vodene suspenzije Al_2O_3 s veličinom čestica od 0,05 μm.

Tablica 6. Parametri postupaka brušenja i poliranja

Brušenje					
Podloga	Gradacija zrna	Medij	Brzina rotacije ploče, okret/min	Sila, N	Vrijeme, min
SiC-papir	120	voda	150	5	2
SiC-papir	240 400 600 800 1200	voda	150	5	5
Poliranje					
Tkanina (tzv. filc)	mikrovlakna	voda + Al_2O_3 (0,05μm)	150	5	12

Uzorci su polirani sa svrhom eliminiranja riseva odnosno ogrebotina sve dok nije postignuta zrcalna površina uzorka. Svaka faza brušenja i poliranja kontrolirana je pomoću svjetlosnog mikroskopa, prikazanog na slici 20, kako bi se pratio napredak brušenja odnosno poliranja.



Slika 20. Metalografski svjetlosni mikroskop Leica Ortholux

Na zadovoljavajuće poliranom uzorku bile su vidljive samo pore (Slika 21).



Slika 21. Polirani uzorak s porama

S obzirom da nakon poliranja mikrostruktura nije bila vidljiva, za njenu analizu pomoću mikroskopa bilo je potrebno provesti nagrizanje uzoraka određenim kemikalijama. Nagrizanje je provedeno na sobnoj temperaturi u Krollovom reagensu, koji se sastoji od 3 cm^3 HF, 6 cm^3 HNO_3 i 100 cm^3 H_2O u trajanju od 4 do 13 sekundi, tablica 7.

Tablica 7. Vrijeme potrebno za nagrizanje uzoraka

Red. br. uzorka	Vrijeme, s
1.	4
2.	13
3.	6
4.	8
5.	5
6.	8
7.	5
8.	11

3.2.3. Svjetlosna mikroskopija

Svjetlosna mikroskopija je dio metalografije, koja pomoću svjetlosnog mikroskopa daje informacije o mikrostrukturi, kao što su: broj faza, pukotine, poroznosti, uključci.

Svjetlosni mikroskop koristi vidljivu svjetlost za projekciju uvećane slike uzorka na mrežnicu ljudskog oka ili uređaj za snimanje. Njegove dvije važne značajke su: povećanje i rezolucija. Rezolucija je najmanja udaljenost dva susjedna elementa u nekoj strukturi koji se mogu još vidjeti odvojeno, a to ovisi o numeričkoj aperturi objektiva i o duljini vala svjetlosti koja služi za osvjetljenje. Rezolucija približno iznosi 0,25 μm, dok povećanje može iznositi do 1000 x.

Dobre strane svjetlosnog mikroskopa su sljedeće:

- jednostavna priprema uzorka (brušenje i poliranje),

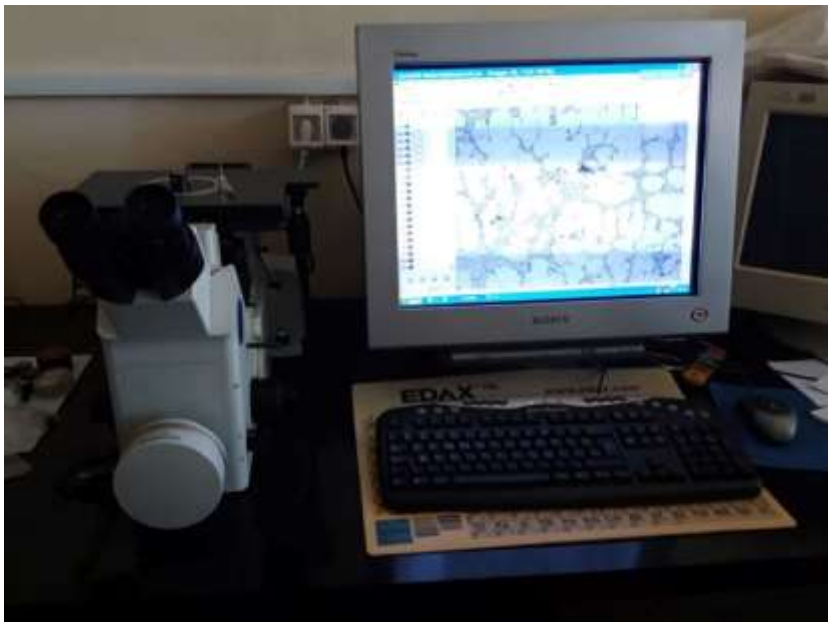
- daje „stvarne boje“,
- jednostavna i brza mikroskopska analiza kapljevitih i čvrstih uzoraka,
- jednostavna integracija s digitalnom kamerom ili računalom,
- niža cijena.

Nedostatci su sljedeći:

- niska rezolucija,
- ograničenost difrakcijom svjetla,
- nemogućnost dobivanja slike u 3D [27].

Nagrizanjem se obično ističu granice kristalnih zrna, dok se neke faze mogu obojiti. Produkti nagrizanja su najčešće tamniji te se stoga pod mikroskopom razlikuju tamnije i svjetlije površine. Većina mikroskopa ima priključen i digitalni fotografski aparat za snimanje mikrostrukture [28].

U ovom istraživanju za promatranje mikrostrukture sinteriranih uzoraka $Ti_{80}Nb_{20}$ legure korišten je svjetlosni mikroskop Olympus GX 51 s projekcijom slike na računalo/monitor te njenim snimanjem pomoću digitalne kamere (slika 22).



Slika 22**.** Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

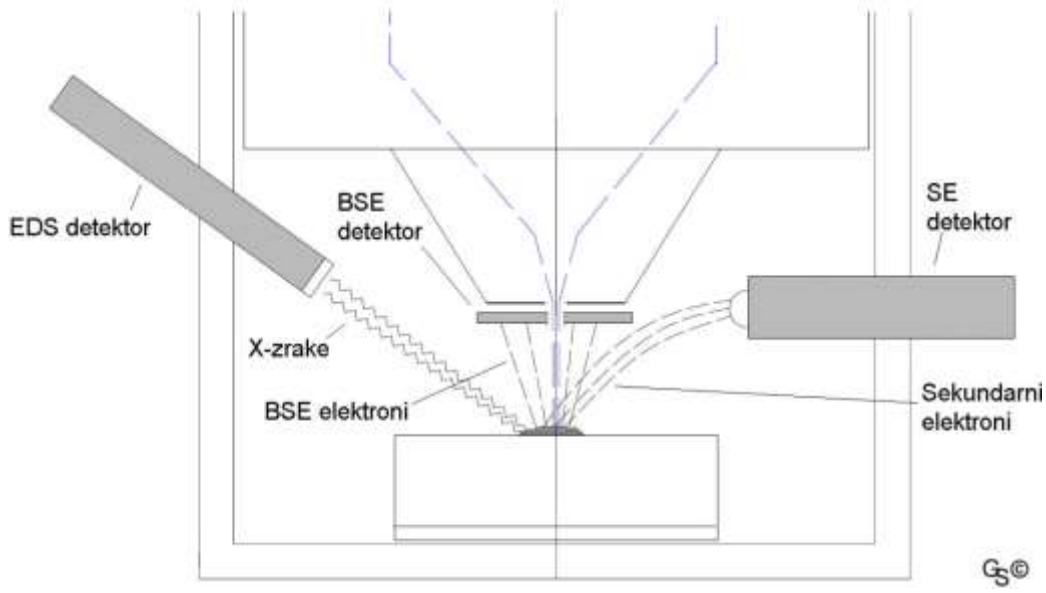
3.2.4. Scanning elektronska mikroskopija (SEM)

Scanning elektronska mikroskopija ili SEM je jedna od najčešće upotrebljavanih metoda u karakterizaciji površine materijala. Osim morfologije ispitivanog materijala (topografija) pruža preciznu informaciju o kemijskom sastavu materijala u blizini njegove površine. U tu svrhu se koristi scanning elektronski mikroskop koji pripada grupi elektronskih mikroskopa koji umjesto vidljive svjetlosti, koristi snop elektrona fokusiran pomoću elektromagnetskog polja. Za razliku od valne duljine fotona, valna duljina elektrona je znatno kraća, pa je po razlučivosti elektronskog mikroskopa značajno veća od svjetlosnog

mikroskopa. SEM ima razlučivost od 0,1 do 0,2 nm, dok svjetlosni mikroskopi imaju oko 200 do 350 nm, a moguće je i daleko veće povećanje slike uz dobro razlučivanje [29].

Princip rada scanning elektronskog mikroskopa sastoji se u skeniranju površine uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbija) elektrone u sastavu atoma uzorka. Prilikom udarca elektrona o površinu uzorka nastaju efekti koji se koriste za dobivanje slike i analizu uzorka.

Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisionoj komori na vrhu kolone. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod niskim ili visokom naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeravaju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskim ili visokim vakuumom. Prilikom udarca elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koje koristimo za dobivanje slike i provođenje analiza u SEM-u (slika 23).



Slika 23. Efekti u SEM-u [30]

Prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa se može odbiti natrag. To su elektroni povratnog raspršenja ili BSE (*Back Scattered Electrons*), a detektiraju se pomoću BSE - detektora. BSE analiza se koristi za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka, jer odlično prikazuje kontraste (svijetlo/tamno) između dijelova površine uzorka s različitim kemijskim sastavom.

Drugi važan efekt koji se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. To su sekundarni elektroni, a detektiraju se pomoću BSE detektora koji prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji, te je stoga posebno pogodan za proučavanje morfologije.

Kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno tzv. vakantno mjesto, koje se popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona emitira se jedan kvant energije ili x- zraka. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Ovu vrstu zračenja detektira EDS detektor

(*Energy Dispersive Spectrometer*). Ovaj detektor služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju x-zraka koje emitira uzorak. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka [31].

Neke od prednosti scanning elektronskog mikroskopa mogu se navesti:

- dobra rezolucija i sposobnost da se vide i veoma mali objekti,
- dubina polja, odnosno sposobnost da objekti različite visine na uzorkovanoj površini ostanu u fokusu,
- mikroanaliza i njezina sposobnost da se analizira sastav uzorka,
- jednostavnost upotrebe i minimalna priprema uzorka,
- generiranje podataka u digitalnom obliku zbog velike važnosti za prijenos i manipulaciju podataka.

Nedostatci mogu se navesti :

- uzorci moraju biti stabilni u vakuumu,
- dimenzijama su ograničeni s obzirom na veličinu mikroskopske komore,
- tekući uzorci i materijali koji sadrže vodu ne mogu se ispitivati u konvencionalnom SEM-u, već se za to koriste specijalizirani SEM-ovi,
- praškasti se uzorci moraju fiksirati na supstrat držača tako da ne zagade SEM komoru,
- nevodljivi materijali se moraju montirati na vodljivi uzorak i prevući tankim vodljivim filmom kao na primjer zlatom, platinom ili paladijem,
- EDS detektori na SEM-u ne mogu detektirati lake elemente, na primjer vodik, helij ili litij,
- uređaj se mora postaviti u prostoriju u kojoj nema električnog i magnetskog djelovanja niti vibracija,
- postoji mali rizik od izlaganja radijaciji,
- sam uređaj je dosta skup [31].

Uzorke za analizu je najprije potrebno očistiti od čestica prašine, vlakana papira, nevezanih ili slabo vezanih čestica u uzorku, zamašćenih dijelova ili otisaka prstiju. Čiste se u laboratoriju na način da se uranjaju u etanol, a nakon toga se suše fenom. Obavezno je korištenje rukavica jer se uzorke ne smije dodirivati golim rukama nakon čišćenja. Čišćenje je neophodno kako ne bi došlo do kontaminacije mikroskopa zamašćenim dijelovima ili nevezanim česticama s uzorka, zbog toga što mikroskop radi u visokom vakuumu koji može "usisati" nevezane čestice ili uzrokovati isparavanje masnoće [30].

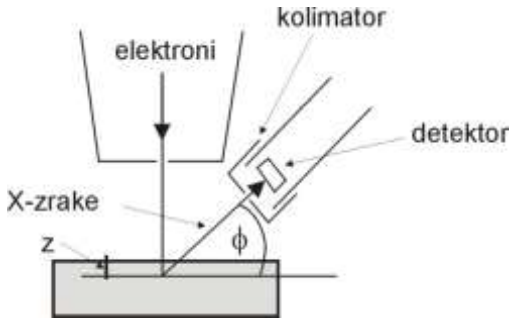
3.2.5. Energijsko – disperzijska spektrometrija (EDS)

Energijsko-disperzijska spektrometrija ili EDS je jednostvna tehnika pomoću koje se otkrivaju elementi i njihova relativna količina. Ona koristi spektar rendgenskih zraka koje emitira čvrsti uzorak, bombardiran fokusiranim snopom elektrona kako bi se dobila lokalizirana kemijska analiza. EDS posebno čini korisnim to što je količina rendgenskih zraka koju emitira svaki element prisutan u uzorku, u izravnoj vezi s koncentracijom tog elementa (maseni ili atomski dio). Svi elementi od atomskog broja 4 (Be) do 92 (U) se mogu se detektirati pomoću EDS [32,33].

Na slici 24 su prikazane tri osnovne komponente od kojih se sastoji EDS, a one su :

1. detektor X-zraka – detektira i pretvara rendgenske zrake u elektronske signale,

2. procesor impulsa – mjeri elektronske signale kako bi odredio otkrivenu energiju,
3. višekanalni analizator – prikazuje i interpretira rendgenske podatke [34].



Slika 24. Shematski prikaz energijsko-disperzijskog spektrometra [22]

EDS analiza se može provesti na tri načina. Za identifikaciju i kvantitativno utvrđivanje kemijskih elemenata u određenom području uzorka, snop elektrona se usmjerava na odabrano mjesto, što odgovara analizi u točki. Kako bi se utvrdio koncentracijski profil nekog elementa, elektronski snop se pomiče duž određene linije po uzorku, odnosno provodi se linijska analiza. Pomicanjem snopa elektrona po izabranom području uzorka, dobiva se raspodjela elemenata po odabranoj površini, tzv. „mapping“ [35].

Tumačenje EDS spektra je relativno jednostavno; što je viši pik, to je veći udio elemenata u uzorku. Međutim, za kvantitativnu analizu su potrebne određene korekcije. Naime, potrebno je ukloniti pozadinu i vršnu dekonvoluciju. Osim toga, generiranje rendgenskih zraka uvelike ovisi i o atomskom broju i tipu matrice koja okružuje atom [36].

Energijsko-disperzijska spektrometrija ima i svoja ograničenja. Zbog nemogućnosti prikaza spojeva ne daje cjelokupnu sliku površine, te može biti smanjena preciznost kod elemenata sa sličnim energijama čiji se spektri preklapaju. Također je moguće da se tijekom emitiranja X-zraka u svim smjerovima, dogodi da ne završe sve u detektoru, što rezultira netočnom analizom [29].

U ovom istraživanju mikrostruktura sinteriranih uzoraka $Ti_{80}Nb_{20}$ legure analizirana je pomoću scanning elektronskog mikroskopa (slika 25) opremeljenog energijsko-disperzijskim spektrometrom, upotrebom tehnike sekundarnih elektrona (SEI). Kemijski sastav faza određen je pomoću energijsko-disperzijskog spektrometra (EDS) kod napona od 20 kV. Atomski udjeli pojedinih elemenata u odgovarajućim fazama su ispitani analizom u točki na pet pozicija, te je izračunata njihova srednja vrijednost, koja je tablično prikazana. Pored analize u točki, provedena je i analiza po liniji kako bi se utvrdio koncentracijski profil prisutnih elemenata. Tzv. „mapping“ analiza korištena je za utvrđivanje raspodjele elemenata u mikrostrukturi po zadanoj površini.



Slika 25. Scanning elektronski mikroskop Tescan Vega TS 5136 MM
s EDS detektorom Bruker

3.2.6. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu (HV)

Jedna od najraširenijih metoda ispitivanja materijala je ispitivanje tvrdoće. Provodi se lako i brzo, a na temelju rezultata ispitivanja mogu se procijeniti druga mehanička svojstva, kao na primjer vlačna čvrstoća.

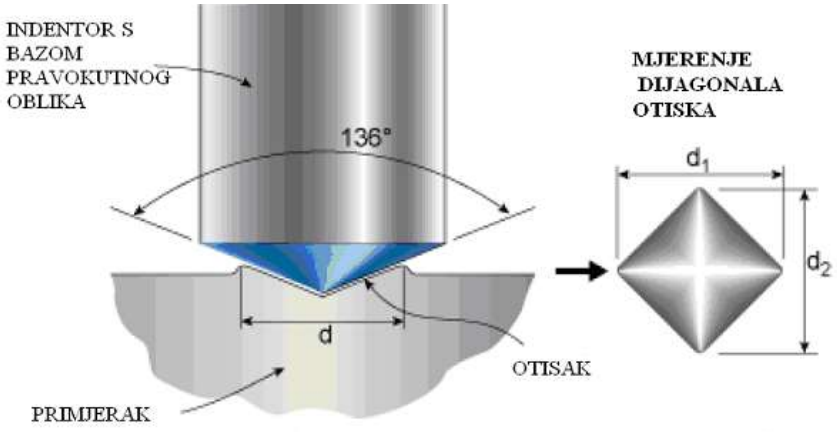
Tvrdoća je otpornost materijala prema prodiranju stranog tijela u njegovu površinu. Metode mjerenja tvrdoće mogu se klasificirati kao statičke i dinamičke. U statičke metode se ubrajaju metode po: Brinellu, Vickersu i Rockwellu. One se koriste za točno određivanje tvrdoće, te stoga zahtijevaju bolju pripremu površine. Dinamičke metode podrazumijevaju metode po Poldi-ju i Shore-u. Koriste se za grubu procjenu tvrdoće, a s obzirom da su uređaji prijenosni, tvrdoća se lako može odrediti u svim uvjetima [37].

Vickersova metoda ispitivanja tvrdoće pojavila se početkom 20-tog stoljeća od strane inženjera tvrtke Vickers, Ltd., Velika Britanija, nakon Brinellove metode, te su kod nje otklonjeni osnovni nedostatci Brinellove metode. Primjenjuje se za mekane i tvrde materijale. Utiskivač je četverostrana dijamantna piramida s vršnim kutem 136º, kao što je prikazano na slici broj 26, a otisak je kvadrat. Na temelju dijagonala kvadratnog otiska na površini uzorka izračuna se Vickersova tvrdoća HV, prema izrazu [37]:

$$HV = \frac{0{,}189 \cdot F}{d^2} \tag{10}$$

gdje je F sila utiskivanja u N, a d srednja vrijednost duljina izmjerenih dijagonala u mm:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \text{ [mm]} \tag{11}$$



Slika 26. Prikaz utiskivača i otiska kod Vickersove metode [14]

Optimalni uvjeti ispitivanja zahtijevaju radne temperature od 25±5 °C. Tijekom mjerenja ne smije biti nikakvih vibracija, jer one mogu utjecati na rezultate ispitivanja. Potrebna je pažljiva priprema mjerne površine. Zbog malog otiska za mjerenje dijagonale potrebni su mjerni mikroskopi [38].

Prednosti metode su sljedeće :

- tvrdoća ne ovisi o primjenjenoj sili,
- mogu se mjeriti tvrdoće najtvrđih materijala, ali i onih vrlo tankih,
- praktički nema oštećenja površine jer je otisak vrlo malen, što je važno pri mjerenju tvrdoće gotovih proizvoda [39].

U ovom istraživanju tvrdoća uzoraka je mjerena na tvrdomjeru silom pritiska od 19,60 N (HV2) u trajanju od 10 s, a dijagonale su mjerene pri povećanju mikroskopa od 500 x. Na slici 27 je prikazan korišteni uređaj za mjerenje tvrdoće.



Slika 27. Uređaj za mjerenje tvrdoće metodom po Vickersu, Leica VHMT

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. GUSTOĆA OTPRESKA Ti-Nb LEGURE

Dimenzije (promjer i visina) otpresaka svih 8 uzoraka nakon prešanja tlakom od 80 odnosno 160 MPa izmjerene su na tri pozicije. Nakon toga su izračunate srednje vrijednosti, a one su navedene u tablici 8. Iz dobivenih brojčanih podataka, prema formuli (3), izračunata je gustoća otpresaka, a rezultati su navedeni u tablici 9. Teorijska gustoća izračunata prema formuli (4) iznosi 4,98 g/cm^3.

Tablica 8. Dimenzije otpresaka i njihova masa

Red. br. uzorka	Promjer, d, mm	Visina, h, mm	Masa, $m_{otpreska}$, g
1.	15,09	3,79	2,6037
2.	15,07	3,77	2,5909
3.	15,21	3,78	2,5814
4.	15,09	3,79	2,5722
5.	15,14	3,52	2,4949
6.	15,16	3,60	2,6213
7.	15,19	3,64	2,6148
8.	15,16	3,61	2,6242

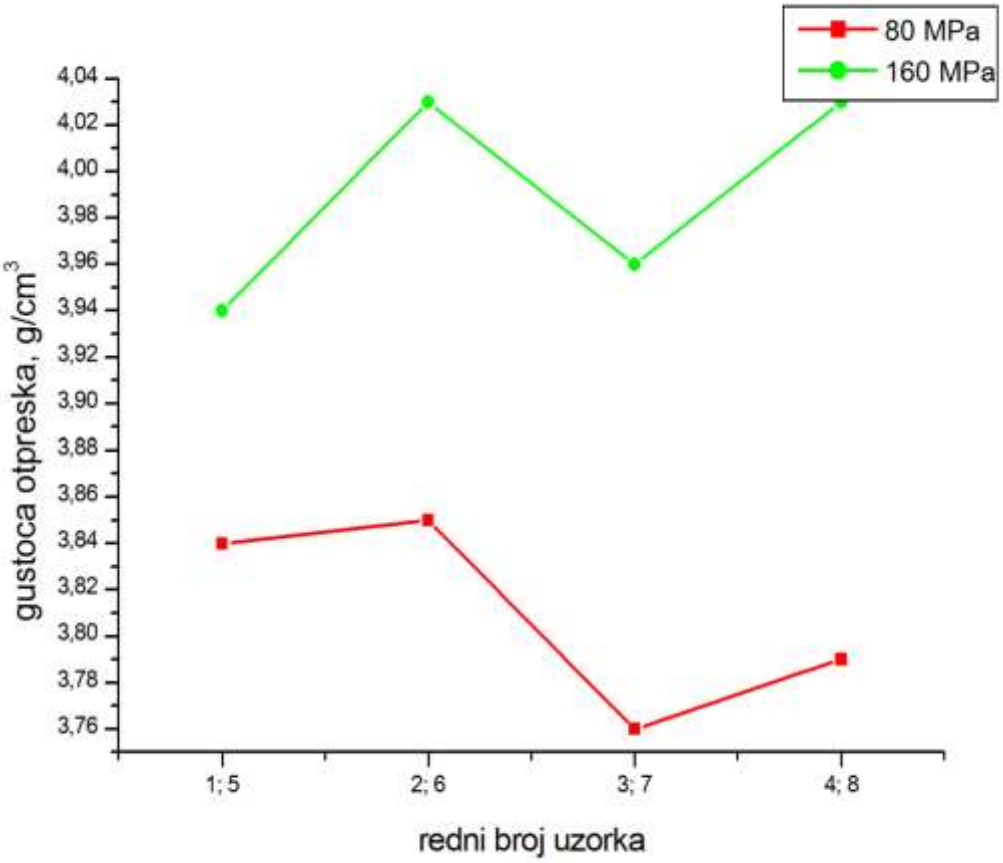
Rezultati u tablici 8 pokazuju vrlo slične vrijednosti dimenzija u skupini uzoraka prešanih tlakom od 160 MPa (uzorci 5 – 8), dok je u skupini uzoraka prešanih nižim tlakom od 80 MPa (uzorci 1 – 4) uzorku 3 izmjeren nešto veći promjer u odnosu na uzorke 1, 2 i 4. Uzrok ove nekompaktnosti uzorka 3 može biti nehomogenost uzorkovane smjese prahova, odnosno nedovoljno vrijeme miješanja elementarnih prahova tijekom kojeg nije došlo do završetka procesa mehaničkog legiranja. Veći promjer druge skupine uzoraka (5 – 8) u odnosu na prvu skupinu (uzorci 1 – 4), a time njihova manja visina, je očekivan kod uzoraka prešanih većim tlakom.

U tablici 9 navedene su gustoće otpresaka. One iznose od 3,76 do 4,03 g/cm^3, što je 75,50 – 77,31 % vrijednosti teorijske gustoće za prvu skupinu uzoraka, te od 79,12 – 80,92 % teorijske vrijednosti za drugu skupinu uzoraka. Iz tablice 9 također je vidljivo da gustoće otpresaka prešanih istim tlakom nisu jednake, iako uzorci potječu iz iste praškaste smjese. To se može pripisati nezadovoljavajućem vremenu i/ili brzini miješanja elementarnih prahova u kugličnom mlinu.
Sve vrijednosti su relativno visoke, posebno one za uzorke prešane većim tlakom (160 MPa).

Tablica 9. Gustoća otpresaka

Red. br. uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Gustoća otpreska, g/cm^3	3,84	3,85	3,76	3,79	3,94	4,03	3,96	4,03
% od teorijske gustoće	77,11	77,31	75,50	76,10	79,12	80,92	79,52	80,92

Na slici 28 prikazana je ovisnost gustoće otpresaka o primjenjenom tlaku prešanja. Iz ovog grafičkog prikaza jasno je vidljivo da su nakon prešanja većim tlakom (160 MPa) postignute veće vrijednosti gustoće otpresaka, što je povoljnije za postizanje sinterirane gustoće vrijednosti bliske teorijskoj gustoći.



Slika 28. Ovisnost gustoće otpreska o primjenjenom tlaku prešanja

4.2. GUSTOĆA SINTERIRANE Ti-Nb LEGURE I PROMJENE DIMENZIJE

Nakon provedenog sinteriranja, ponovo su izmjerene dimenzije svih uzoraka te im je vaganjem određena masa. Mjerenja su provedena po tri puta na svakom uzorku, a srednje vrijednosti su navedene u tablici 10.

Ovi rezultati pokazuju da je nakon sinteriranja došlo do promjena dimenzija. Naime, očito je smanjenje promjera kod svih uzoraka, osim kod uzoraka 1 i 5 koji su sinterirani na nižoj temperaturi (1100 °C) u kraćem vremenu (2 h). Promjena mase je zanemariva kod gotovo svih uzoraka. Jedino je masa uzorka 3 značajno manja, i to zato što se pri vađenju uzorka iz peći odlomio manji dio sinteriranog komada. Manji gubitak mase uzoraka 2 i 3 može se pripisati nižem tlaku prešanja uslijed kojeg je došlo do laganog odsipanja uzoraka pri rukovanju.

Tablica 10. Dimenzije sinteriranih uzoraka i njihova masa

Red. br. uzorka	Promjer, d_s, mm	Visina, h_s, mm	Masa, $m_{sintera}$, g
1.	15,21	3,65	2,6221
2.	12,49	3,65	2,5075
3.	12,89	3,70	1,9083
4.	14,74	3,52	2,5275
5.	15,24	3,41	2,5143
6.	14,79	3,38	2,6359
7.	15,02	3,46	2,6197
8.	14,68	3,48	2,6450

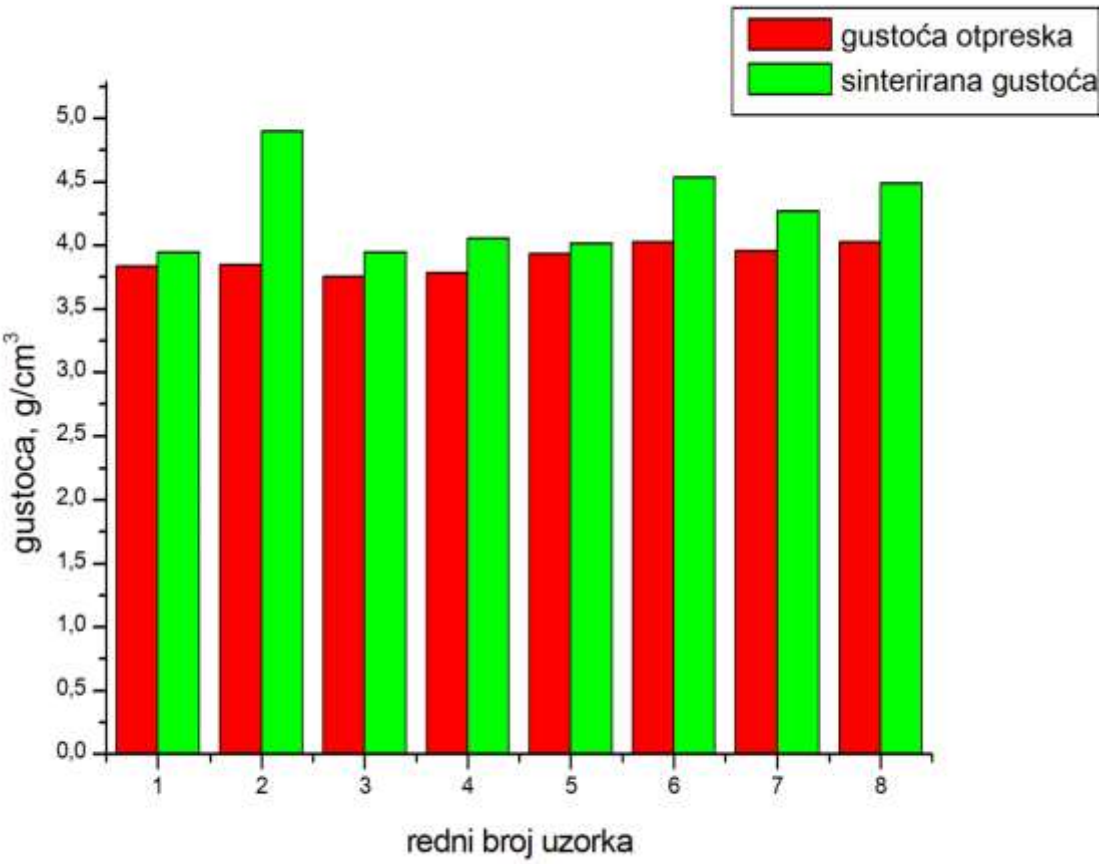
Nakon sinteriranja svim uzorcima je određena gustoća prema Archimedovom principu. Rezultati su navedeni u tablici 11.

Tablica 11. Gustoće sinteriranih uzoraka i volumni udio pora

Red. br. uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Sinterirana gustoća, g/cm^3	3,95	4,90	3,95	4,06	4,02	4,54	4,27	4,49
% od teorijske gustoće	79,39	98,33	79,37	81,60	80,69	91,15	85,80	90,17
Volumni udio pora, V_p, %	50,94	50,69	51,09	50,83	51,36	51,10	50,96	50,70

Navedeni rezultati pokazuju da su vrijednosti gustoće svih uzoraka u rasponu od 3,95 g/cm^3, za uzorke 1 i 3, do 4,90 g/cm^3, za uzorak 2. Dakle, sinteriranjem su se vrijednosti gustoća približile vrijednosti teorijske gustoće legure. Najveće povećanje gustoće sinteriranjem postignuto je za uzorak 2, za koji je dobivena gustoća 98,33 % od teorijske. Ujedno taj uzorak ima i najmanji volumni udio pora (tablica 11). Međutim, ostale vrijednosti volumnog udjela pora su vrlo slične, što upućuje na neodgovarajuće parametre postupka miješanja.

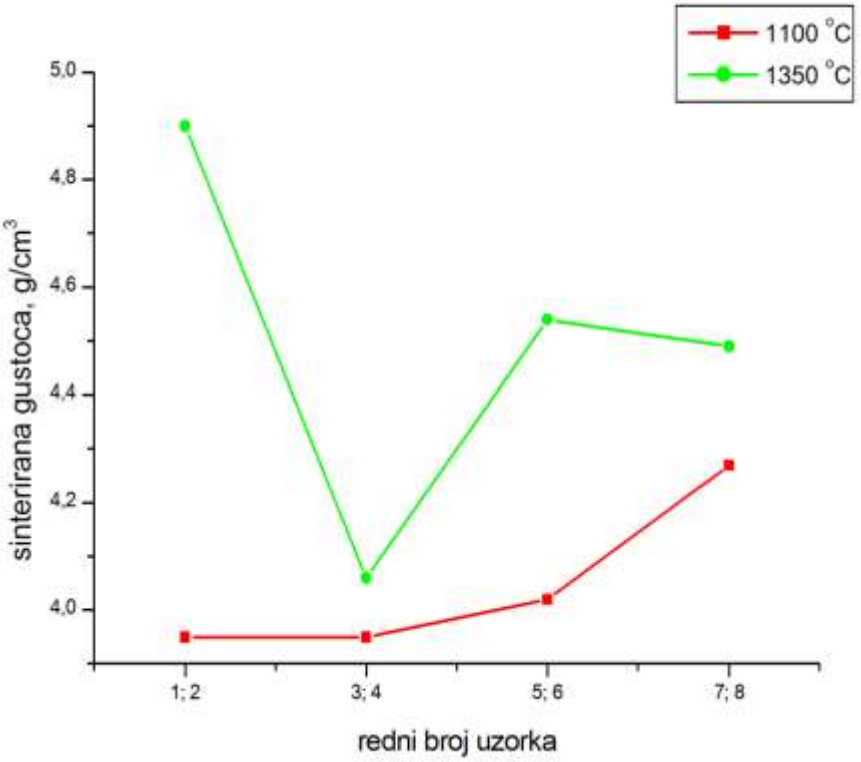
Usporedbu vrijednosti gustoća prije i nakon sinteriranja najbolje prikazuje slika 29. Iz tog grafičkog prikaza je očito da su vrijednosti gustoća nakon sinteriranja porasle. Razlog tome je što sinteriranjem dolazi do zgušnjavanja, odnosno smanjuje se poroznost praha uz istovremeno skupljanje, a posljedica toga je povećanje gustoće.



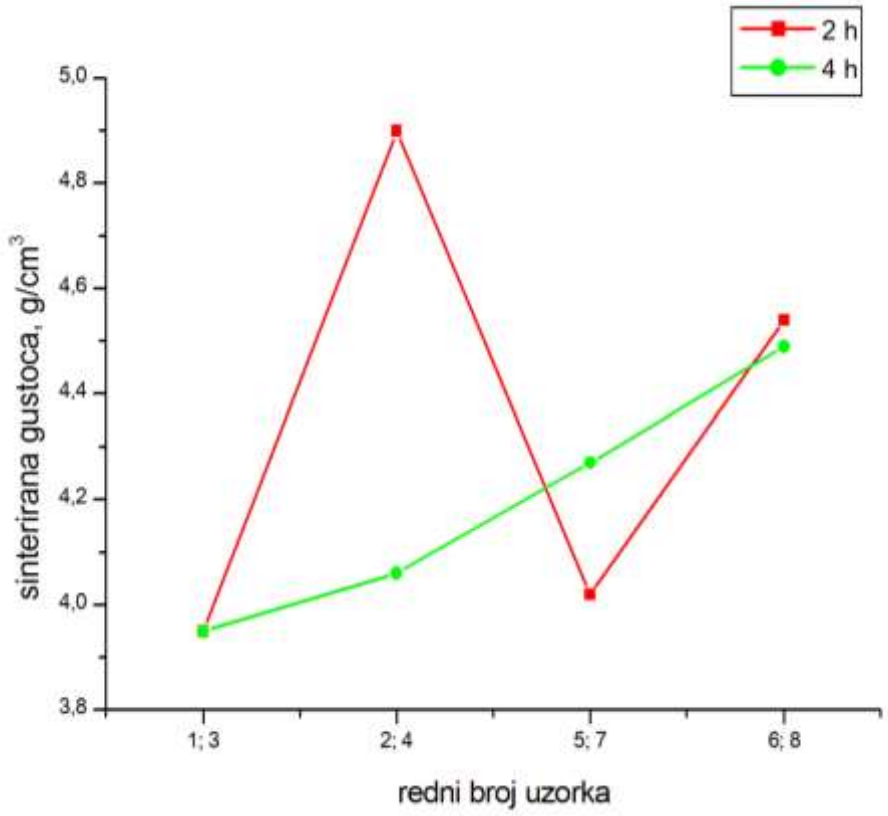
Slika 29. Usporedba gustoće otpreska (prije sinteriranja) i sinterirane gustoće (nakon sinteriranja)

Iz slike 29 je očito i da vrijednosti sinterirane gustoće nisu ujednačene kao što su vrijednosti gustoće otpresaka, što proizlazi i iz promjena dimenzija u različitom opsegu.

Na vrijednosti gustoće nakon sinteriranja utječu parametri tog procesa, što se najbolje vidi na slikama 30 i 31. Naime, slika 30 pokazuje da većim vrijednostima gustoće pogoduje viša temperatura, te kraće vrijeme sinteriranja, što pokazuje slika 31.



Slika 30. Ovisnost sinterirane gustoće o temperaturi sinteriranja



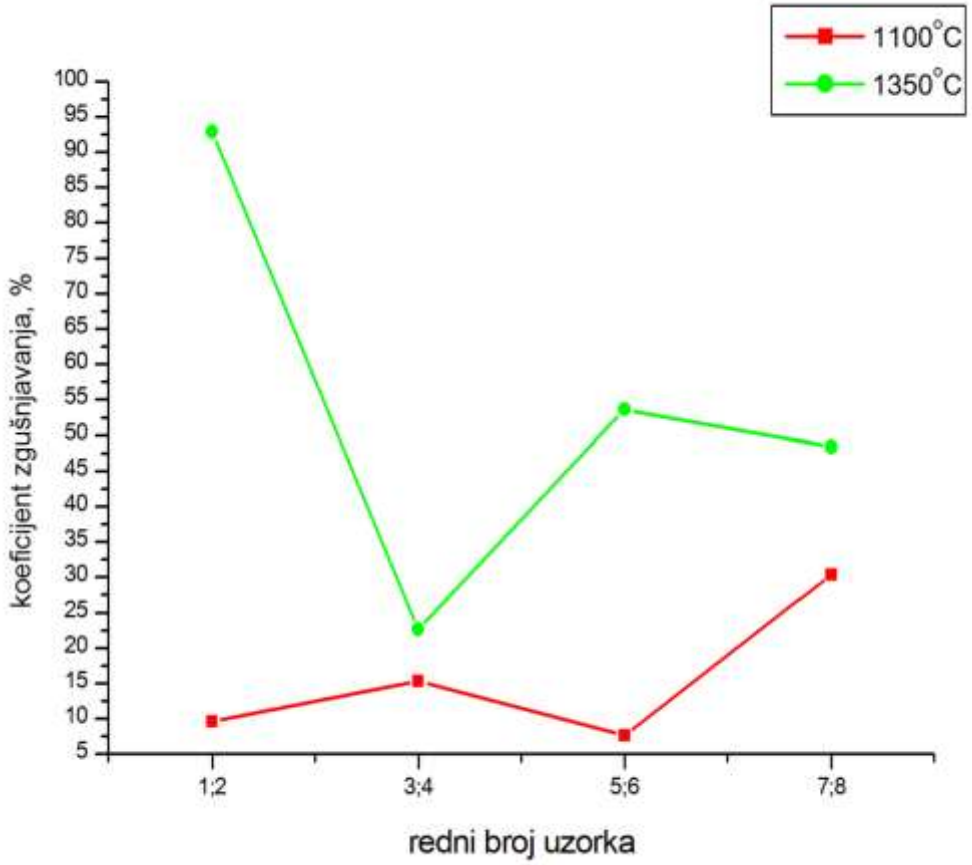
Slika 31. Ovisnost sinterirane gustoće o vremenu sinteriranja

Skupljanje odnosno zgušnjavanje, kao posljedica sinteriranja, prisutno je i po visini i po promjeru uzorka (tablice 8 i 10), što najbolje prikazuje koeficijent zgušnjavanja, ϕ. Vrijednosti koeficijenta zgušnjavanja (denzifikacije) za sve sinterirane uzorke izračunat je prema formuli (7), a rezultati su navedeni u tablici 12. U tablici je prikazana i promjena volumena izračunata prema formuli (8) te promjena mase prema formuli (9).

Tablica 12. Koeficijent zgušnjavanja i promjena volumena te promjena mase

Red. br. uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ϕ	9,65	92,92	15,57	22,69	7,69	53,68	30,39	48,42
$\Delta V/V$, %	-2,26	-44,57	-38,13	-12,55	-1,91	-11,37	-7,90	-10,27
Δm, %	0,71	-3,22	-26,07	-1,74	0,78	0,56	0,19	0,79

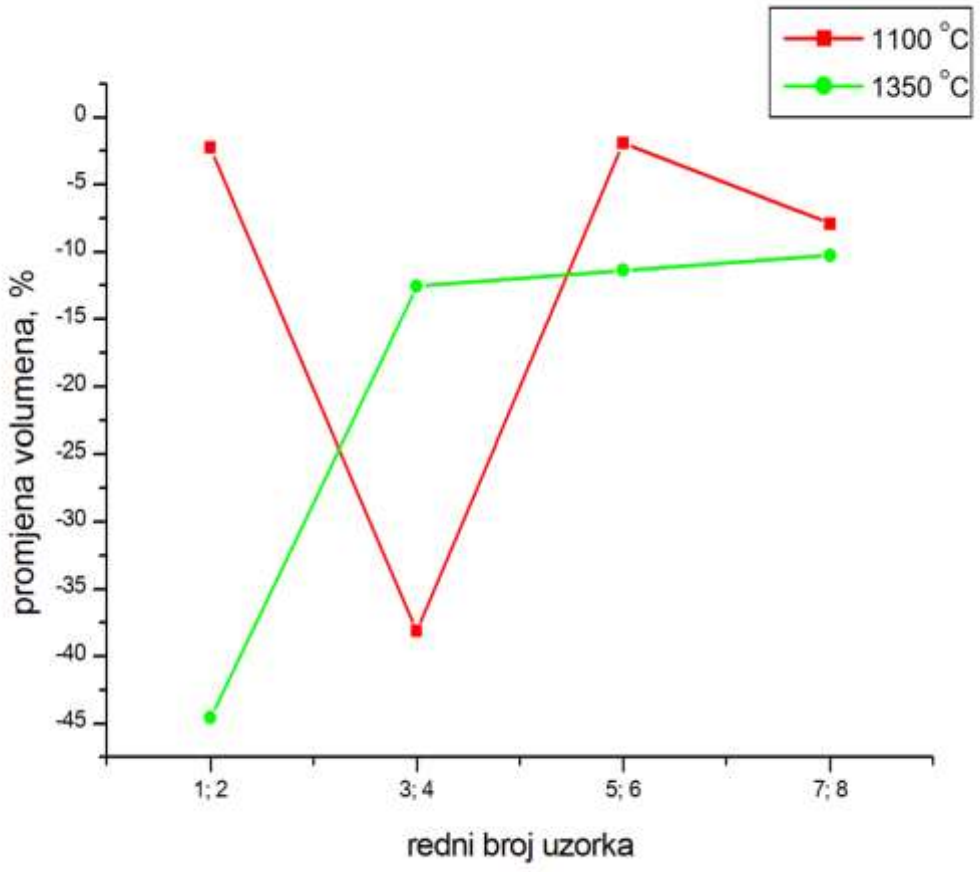
Koeficijent zgušnjavanja sinteriranih uzoraka u rasponu je od 7,69 za uzorak 5, do 92,92 za uzorak 2. Ovi rezultati pokazuju da su sve vrijednosti koeficijenta zgušnjavanja pozitivne, što ukazuje na poroznost [40]. Niže vrijednosti koeficijenta zgušnjavanja proizlaze iz male razlike između gustoće otpreska i sinterirane gustoće i ukazuju na to da se većina termodinamičke energije sustava troši na difuziju odnosno homogenizaciju kemijskog sastava, umjesto na zgušnjavanje otpresaka. Zgušnjavanje postaje izraženije na višim temperaturama, što ukazuje na to da je proces difuzije završen [41].



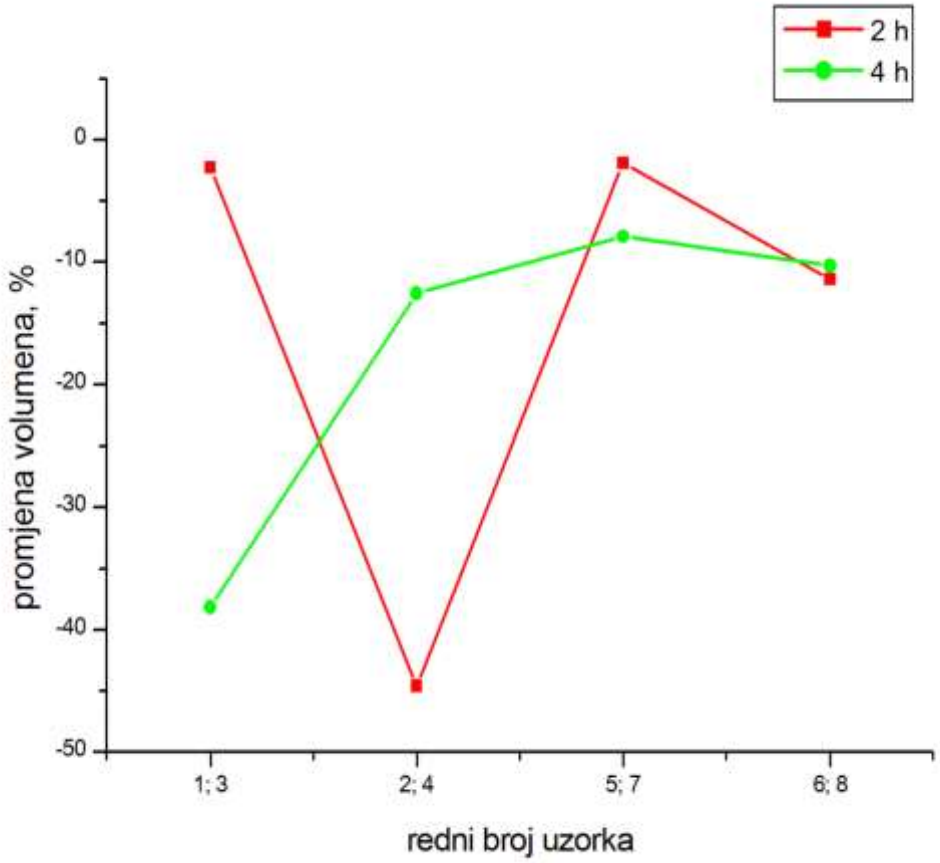
Slika 32. Ovisnost koeficijenta zgušnjavanja o temperaturi sinteriranja

Iako su vrijednosti koeficijenta zgušnjavanja dosta različite mogu se uočiti pojedine korelacije. Naime, vrijednosti koeficijenta zgušnjavanja su u prosjeku niže za uzorke prešanim nižim tlakom. Izuzetak je uzorak 2, a koji je sinteriran na višoj temperaturi. Viša temperatura sinteriranja očito pogoduje porastu koeficijenta zgušnjavanja, što je jasno vidljivo iz grafičkog prikaza na slici 32.

U tablici 12 dane su i vrijednosti promjene volumena uzoraka nakon sinteriranja. S obzirom da su sve vrijednosti negativne, iz njih se može vidjeti da je došlo do skupljanja uzoraka. Najveće skupljanje je očito kod uzorka 2, a najmanje kod uzorka 1. Najmanja promjena volumena dogodila se kod uzoraka 1 i 5 koji su prešani nižim tlakom (80 MPa), te sinterirani na nižoj temperaturi (1100 °C) u kraćem vremenu (2 h). Uzorak 2, kod kojeg je došlo do najveće promjene volumena, sinteriran je na višoj temperaturi (1350 °C). Ove ovisnosti promjene volumena o temperaturi i vremenu sinteriranja grafički su prikazane na slikama 33 odnosno 34.



Slika 33. Ovisnost promjene volumena o temperaturi sinteriranja

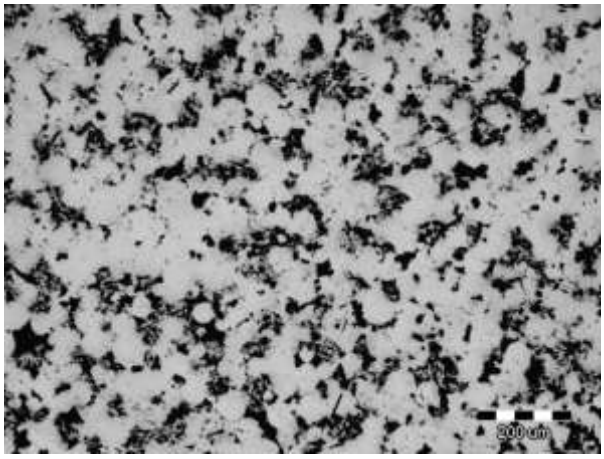


Slika 34. Ovisnost promjene volumena o vremenu sinteriranja

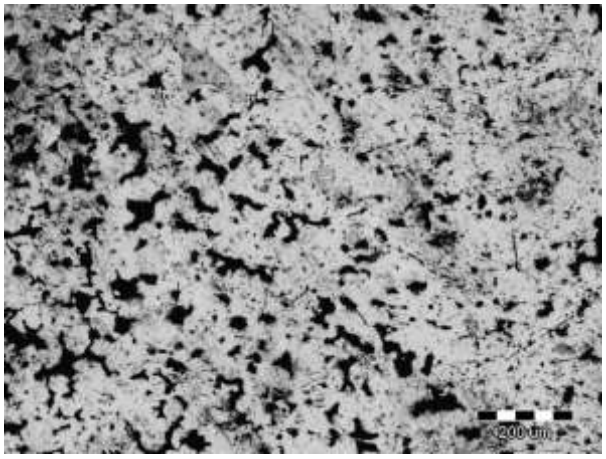
Promjena mase uzoraka, do koje je došlo nakon sinteriranja, prikazana je u tablici 12. Sve vrijednosti su dosta slične i zanemarive, osim za uzorak 3, za koji je već rečeno da se odlomio. Negativne vrijednosti se uočavaju kod uzoraka prešanih nižim tlakom, indicirajući da on nije dovoljan za postizanje kompaktnog uzorka. Pozitivne vrijednosti promjene mase uzoraka, budući su zaista vrlo male, ukazuju na to da je došlo do neznatne oksidacije. Budući da je moguća oksidacija u svakom koraku, od početnih prahova elemenata, smjese prahova, otpreska pa sve do sinteriranog komada, dobiveni rezultati pokazuju da je s tog aspekta priprema uzoraka provedena uspješno.

4.3. SVJETLOSNA MIKROSKOPIJA

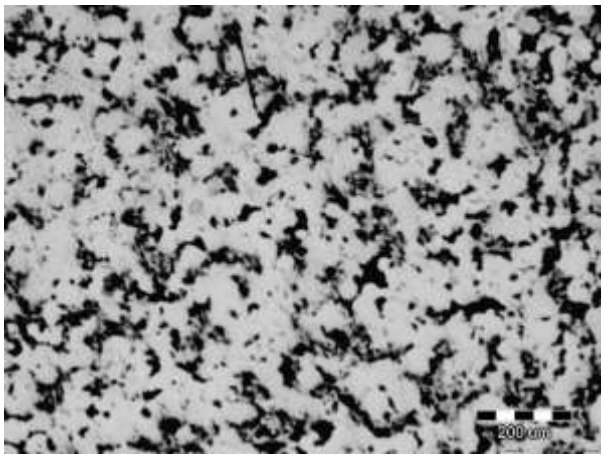
Sinterirani, polirani uzorci, prije nagrizanja, promatrani su pomoću svjetlosnog mikroskopa, a opažene morfologije snimljene su kod povećanja 100 x i 500 x te su prikazane na slikama 34 i 35. Na njima se opažaju tamna područja, koja predstavljaju pore.



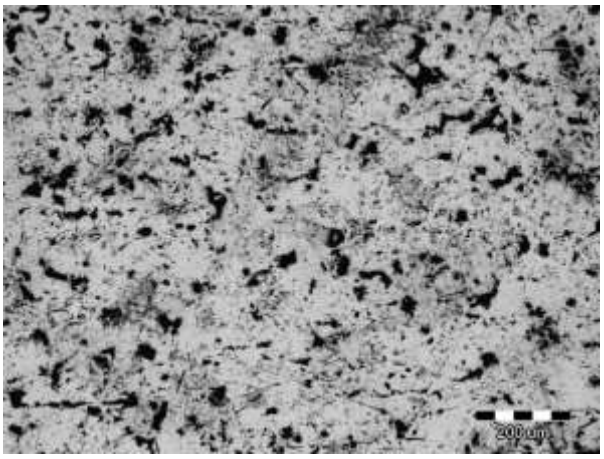
a) uzorak 1, 100 x



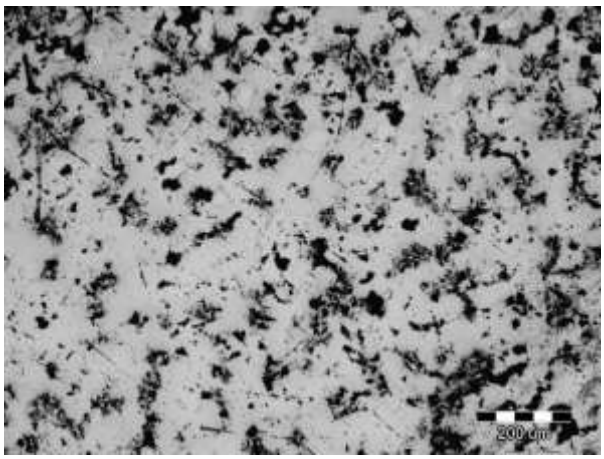
b) uzorak 2, 100 x



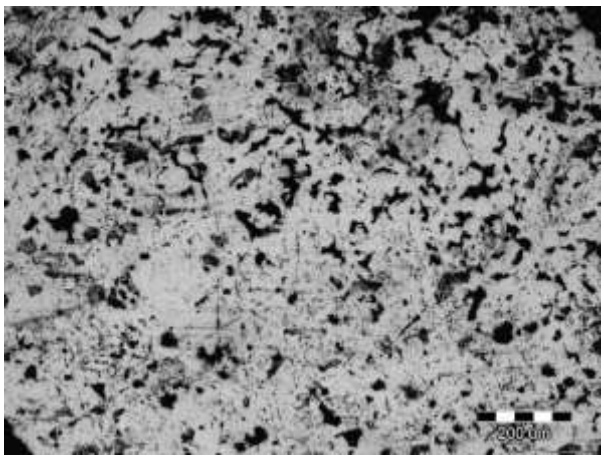
c) uzorak 3, 100 x



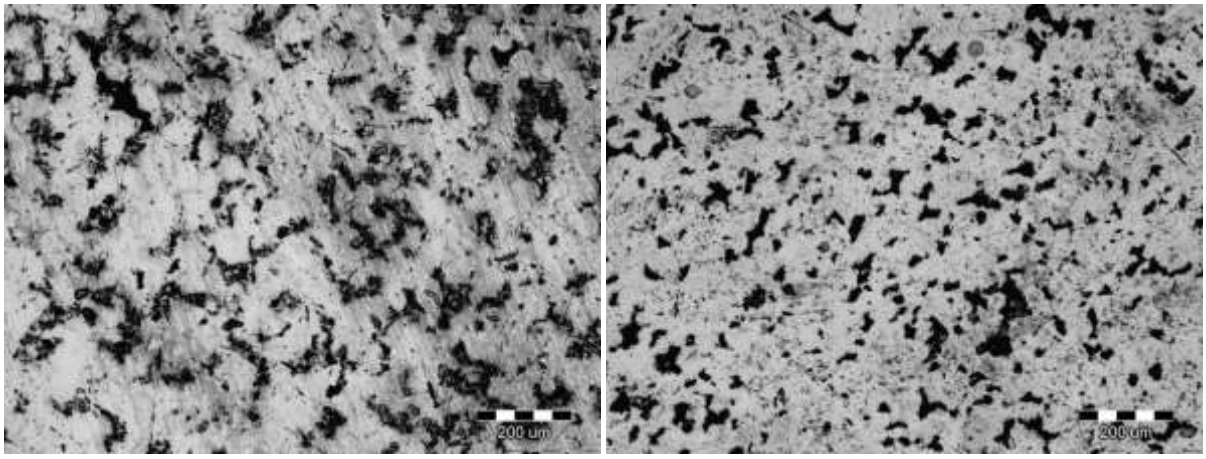
d) uzorak 4, 100 x



e) uzorak 5, 100 x

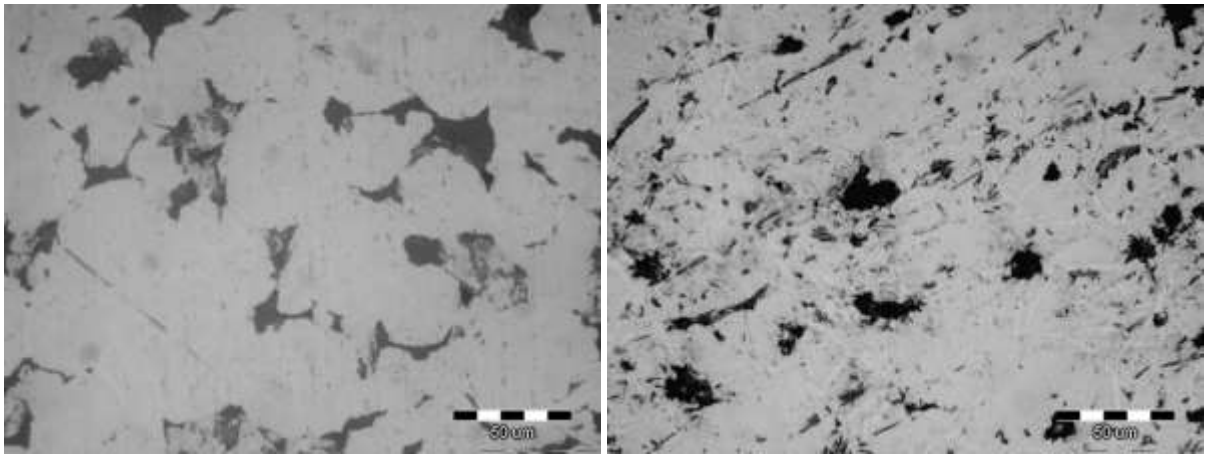


f) uzorak 6, 100 x



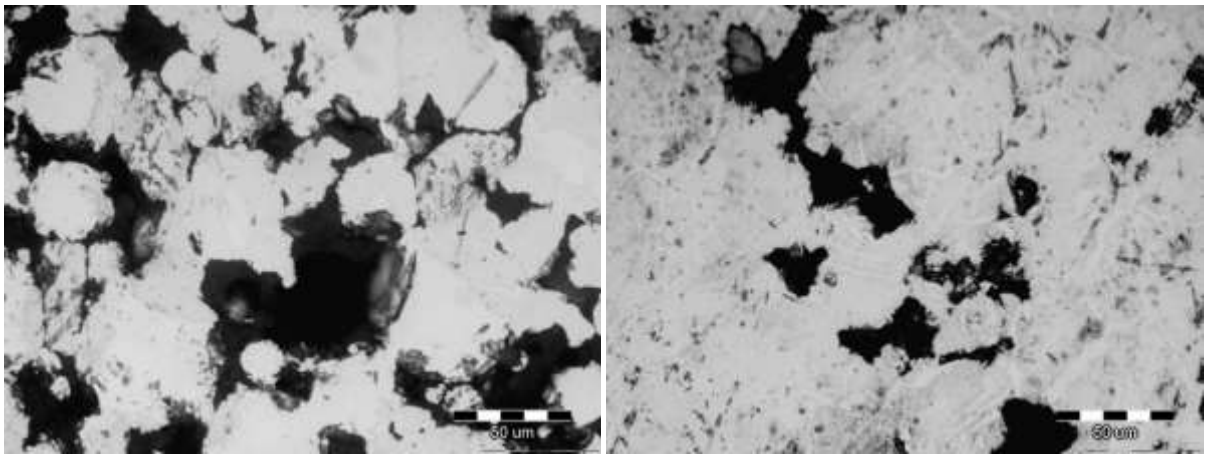
g) uzorak 7, 100 x h) uzorak 8, 100 x

Slika 35. Morfologije pora, svjetlosni mikroskop, 100 x

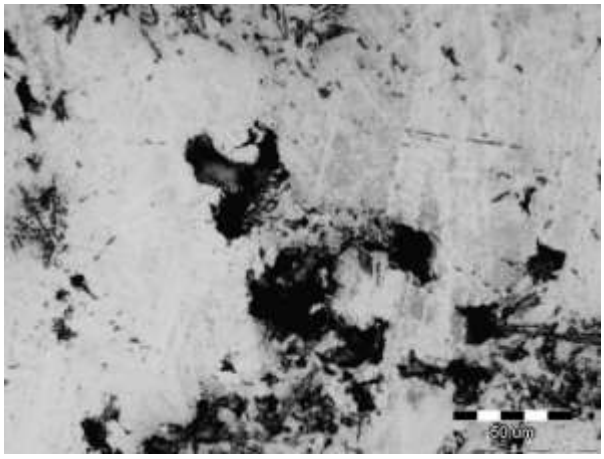


a) uzorak 1, 500 x b) uzorak 2, 500 x

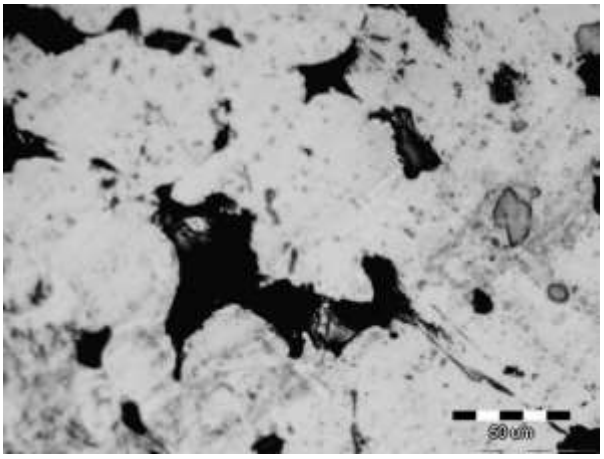
b)



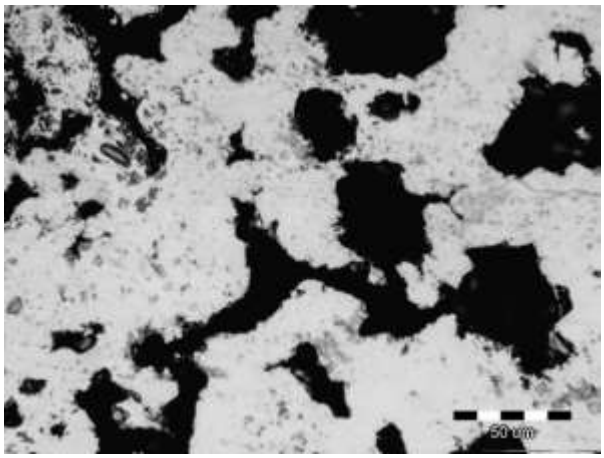
c) uzorak 3, 500 x d) uzorak 4, 500 x



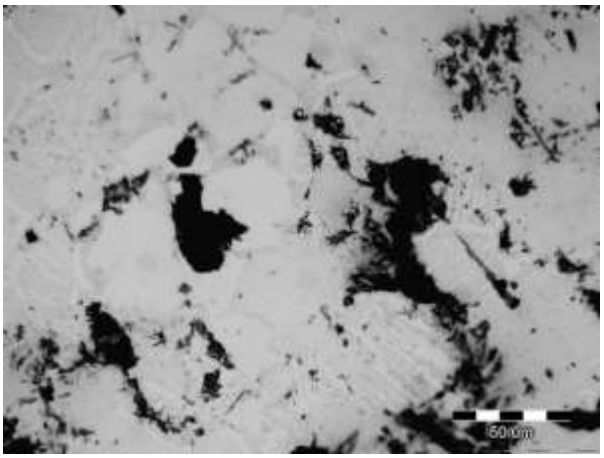
e) uzorak 5, 500 x



f) uzorak 6, 500 x



g) uzorak 7, 500 x



h) uzorak 8, 500 x

Slika 36. Morfologije pora, svjetlosni mikroskop, 500 x

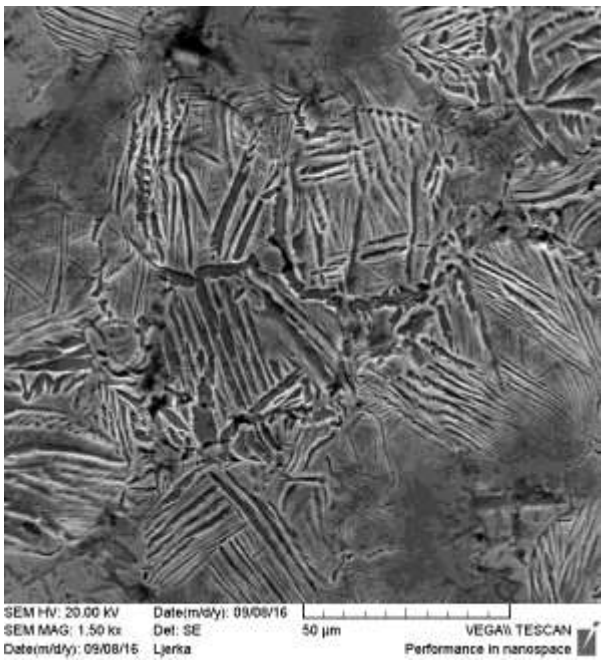
Ove slike pokazuju da mikrostrukturu karakteriziraju male pore nepravilnog oblika. Mjestimično su i međusobno povezane, a razlog tome je slabo zgušnjavanje materijala.

Može se vidjeti i da su udio i veličina pora manji kod uzoraka 2, 4, 6 i 8, koji su sinterirani na višoj temperaturi. Inače, pore postaju sferične i nestaju u zadnjem stadiju sinteriranja. Ovdje vidimo određenu količinu pora koje nisu sferoidizirale, što ukazuje na to da zadnji stadij sinteriranja nije završen. Razlog tome se može naći u nekoliko čimbenika, kao što su: kemijski sastav praha, geometrija i gustoća otpreska, atmosfera u peći za sinteriranje, te temperatura sinteriranja [3].

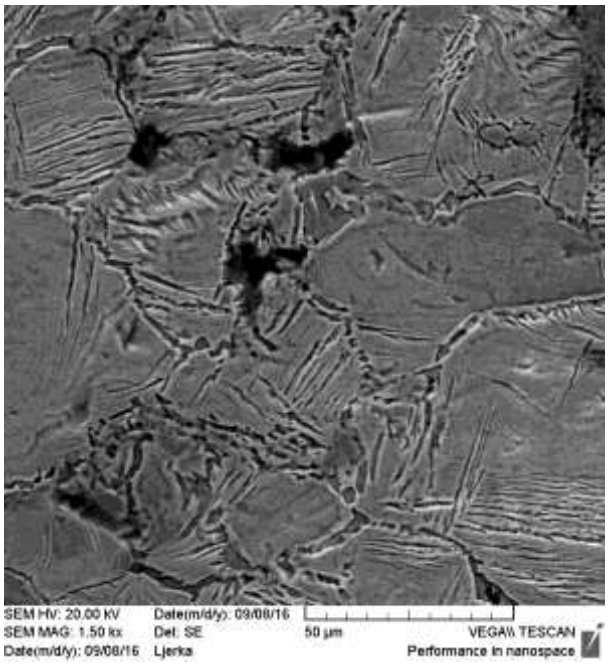
Općenito, porozni uzorak karakterizira međusobno povezivanje pora što je važan kriterij za postizanje poroznog implantata koji će dopustiti nesmetani prijenos tjelesnih fluida u organizmu.

4.4. SCANNING ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

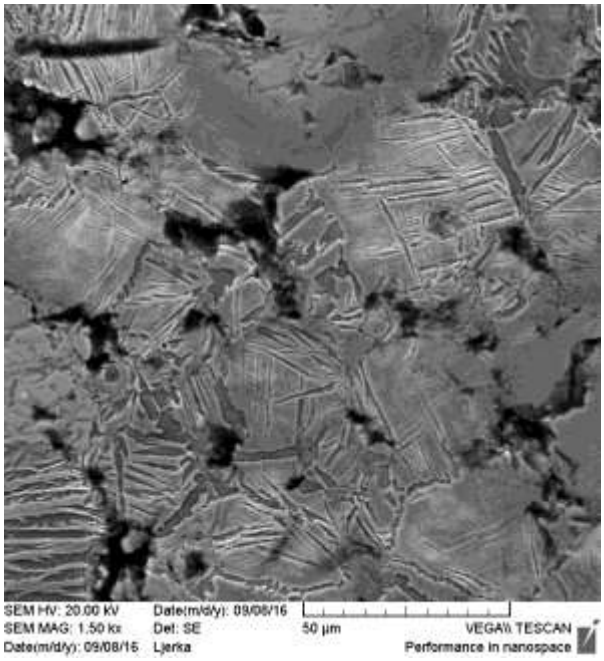
Nakon nagrizanja, mikrostruktura sinteriranih uzoraka analizirana je na scanning elektronskom mikroskopu. Dobivene mikrografije su prikazane na slici 37.



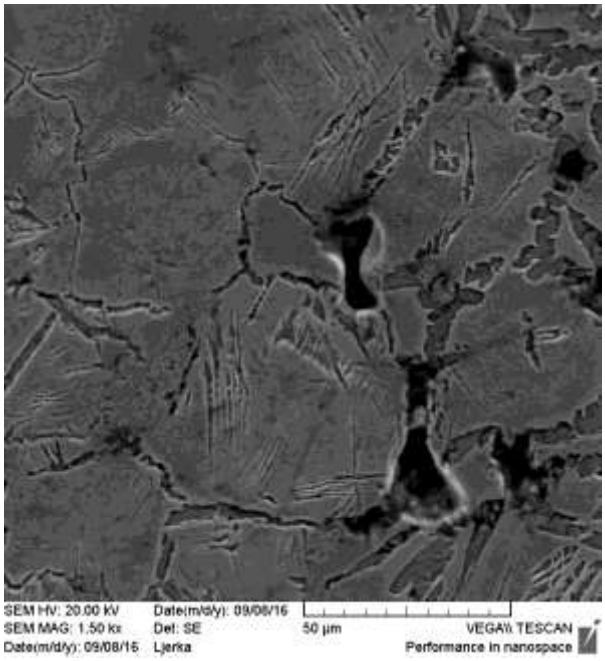
a) uzorak 1, 1500 x



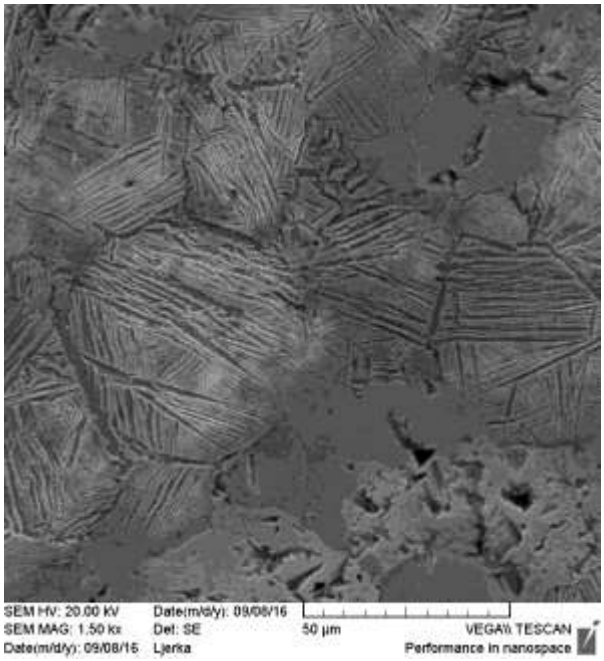
b) uzorak 2, 1500 x



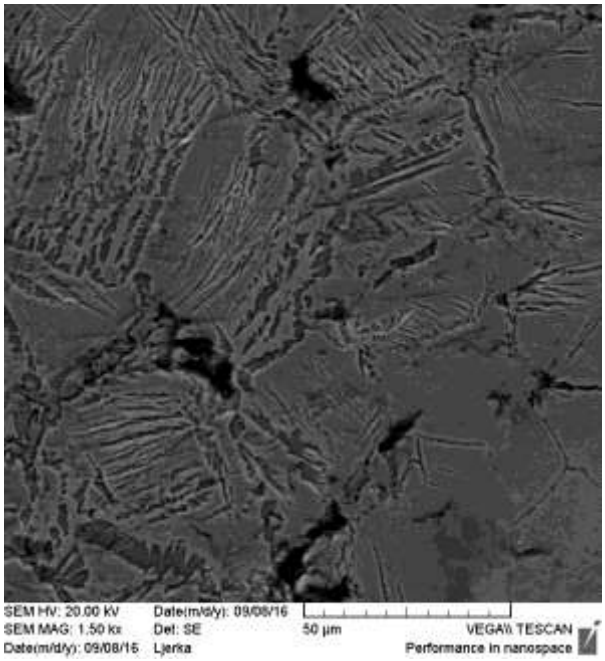
c) uzorak 3, 1500 x



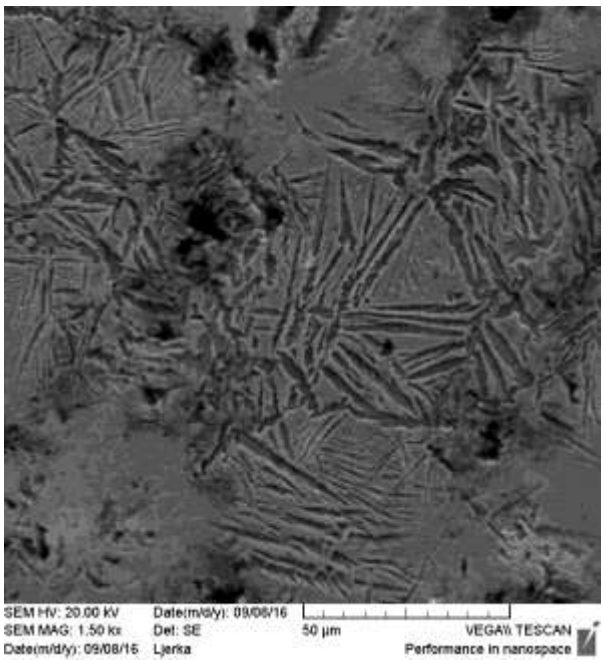
d) uzorak 4, 1500 x



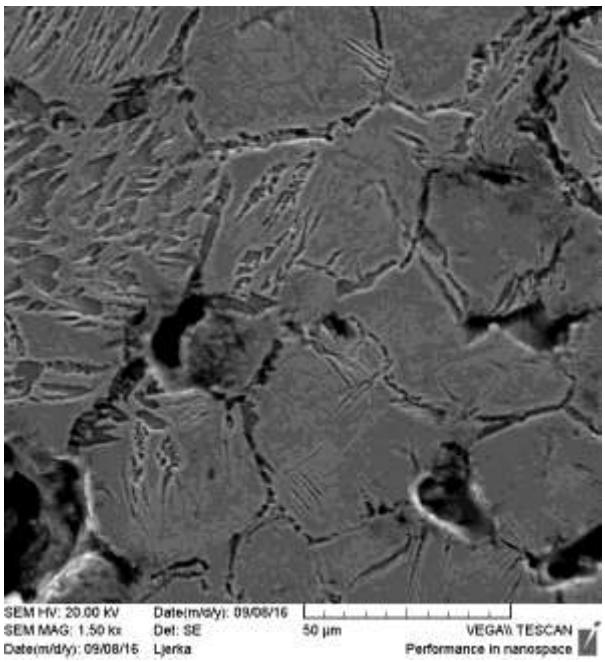
e) uzorak 5, 1500 x



f) uzorak 6, 1500 x



g) uzorak 7, 1500 x



h) uzorak 8, 1500 x

Slika 37. SEM mikrostrukture sinterirane $Ti_{80}Nb_{20}$ legure, 1500 x

Ove slike pokazuju da je mikrostruktura svih sinteriranih uzoraka dvofazna. Prema dostupnoj literaturi [41-44], radi se o α i β fazama. Mikrostruktura se sastoji od lamelarne α faze isprepletene zrnima β faze. Ova vrsta isprepletene mikrostrukture je poznata kao Widmanstättenova struktura i tipična je za legure titana u kojima dolazi do nukleacije i rasta

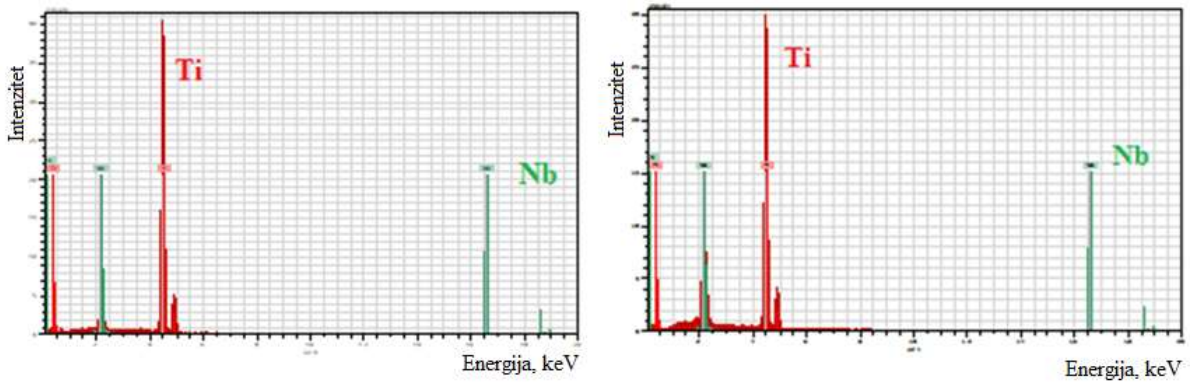
lamela α faze ispod temperature transformacije β↔α pri orijentaciji određenoj sustavima klizanja.

Na prikazanim SEM mikrografijama uočava se neravnomjerna raspodjela lamela α faze u mikrostrukturi. Pored toga, uočava se i različita količina lamelarne faze, ali i različita debljina lamela. To se može objasniti nedovoljnom difuzijom titana i niobija u praškastoj smjesi, ukazujući na nedovoljno dugo vrijeme miješanja/mehaničkog legiranja. Prema prikazanim mikrografijama, najmanje α faze, odnosno najviše β faze, koja je najpovoljnija za postizanje pogodnih svojstava za primjenu legure u biomedicini, ima u uzorcima 4 i 8. Oni su sinterirani na višoj temperaturi (1350 °C) u dužem vremenu (4 h).

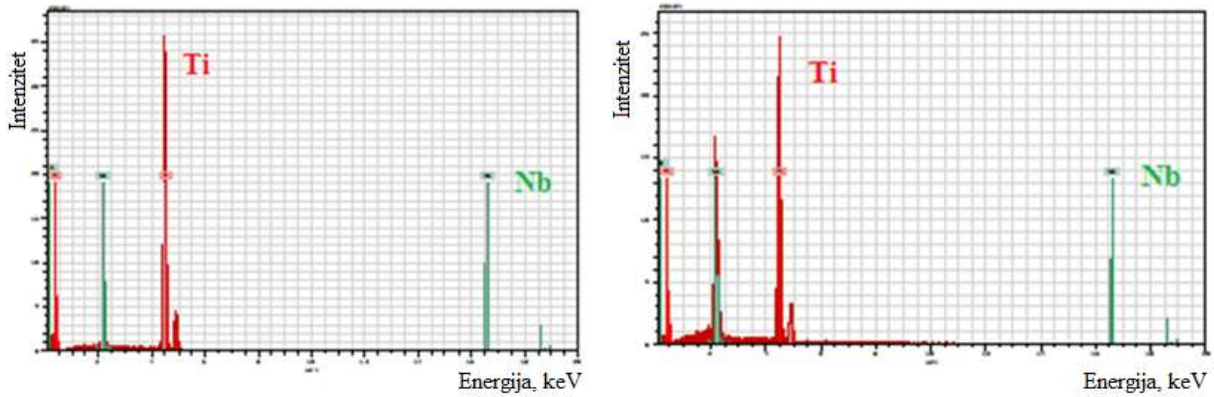
Dobivene mikrostrukture su tipične za β metastabilne legure titana s udjelom β faze od oko 70 % [43].

4.5. ENERGIJSKO – DISPERZIJSKA SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA

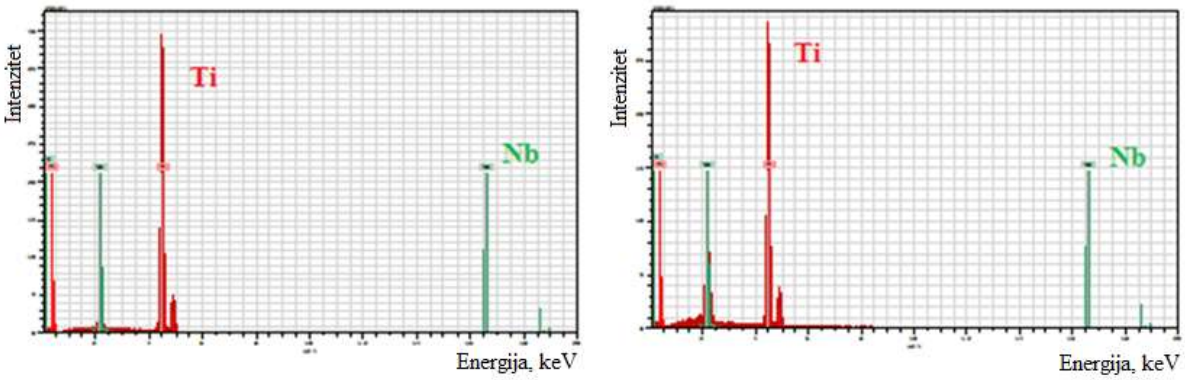
Kako bi se odredio sastav mikrokonstituenata u sinteriranim uzorcima, provedena je EDS analiza u točki (*point analysis*). Dobiveni spektri prikazani su na slikama 37 a-h. Oni pokazuju prisutnost samo titana i niobija u svim uzorcima, što ukazuje na zadovoljavajuću pripremu uzoraka. To znači da nije došlo do kontaminacije elementarnih prahova stranim česticama odnosno da je postignuta elementna homogenost praškaste mješavine $Ti_{80}Nb_{20}$ legure.



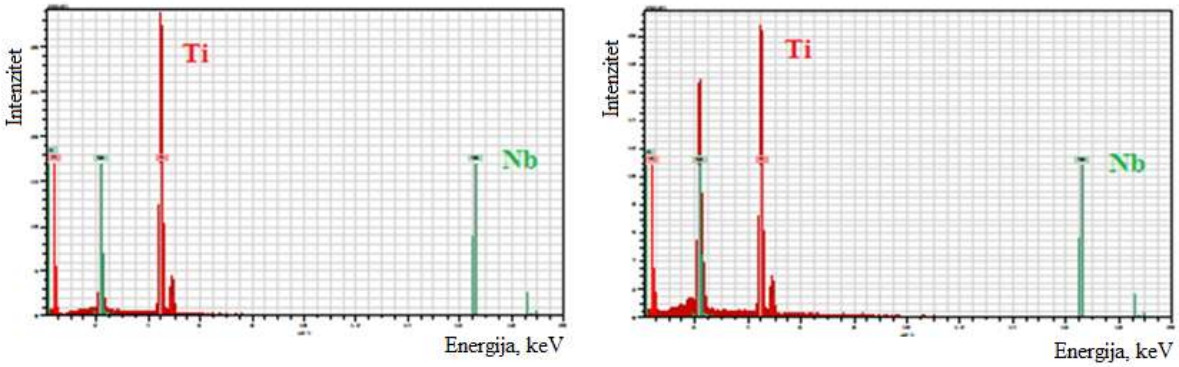
a) uzorak 1



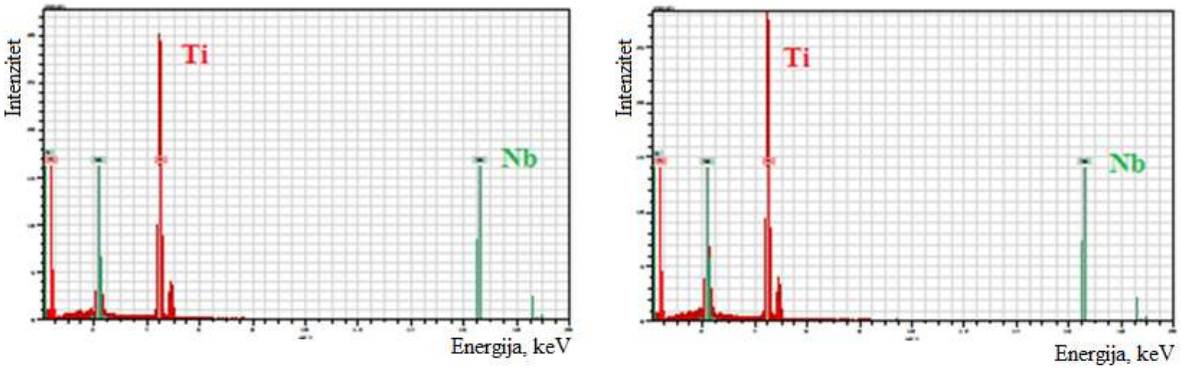
b) uzorak 2



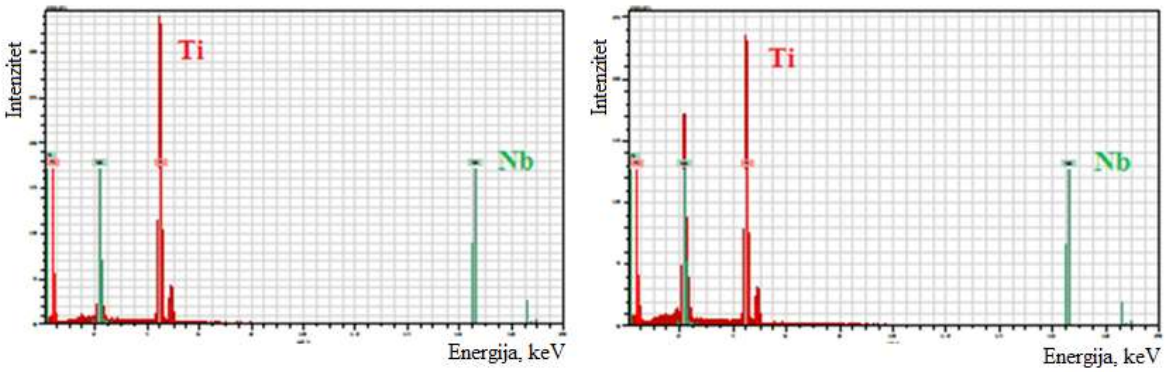
c) uzorak 3



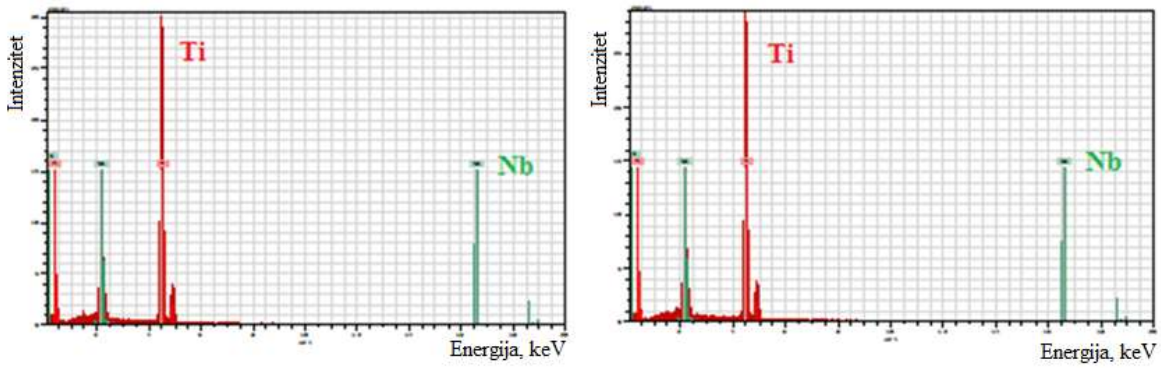
d) uzorak 4



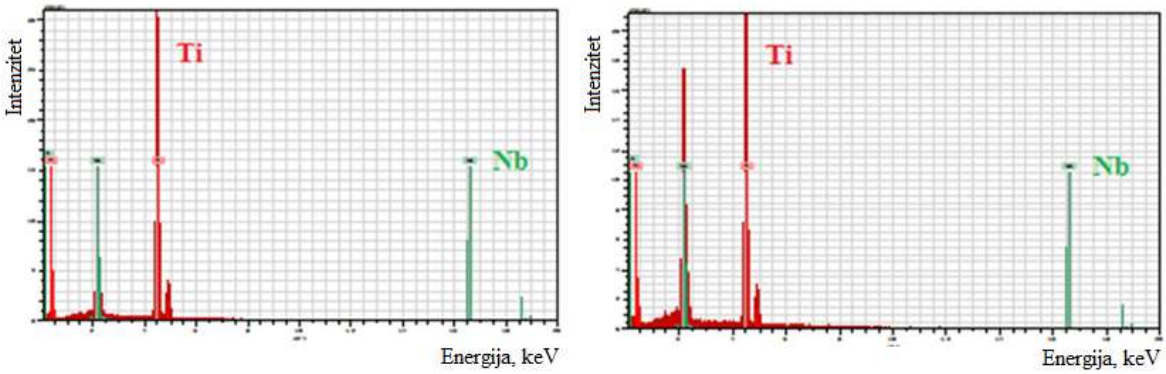
e) uzorak 5



f) uzorak 6



g) uzorak 7



h) uzorak 8

Slika 38. EDS spektri α (lijevo) i β (desno) faze

EDS analiza u točki je provedena na pet pozicija, a srednje vrijednosti su navedene u tablici 13.

Rezultati u tablici 13 pokazuju da kemijski sastav uzoraka 6 i 8 najbolje odgovara nominalnom sastavu legure. Uzevši u obzir uvjete sinteriranja (tablica 5), može se iz toga zaključiti da na postizanje homogenog nominalnog sastava, nakon primijenjenog većeg tlaka prešanja, više utječe temperatura sinteriranja, nego vrijeme.

Ipak, u ovoj tablici se može uočiti da su u uzorcima 2 i 4 dobiveni atomski udjeli niobija u β fazi veći od 20 at.%. To se može objasniti činjenicom da je EDS analiza semi-kvantitativna te da konačne vrijednosti ovise o relativnoj količini faza prisutnih u analiziranoj zoni.

Nadalje, iz rezultata u tablici 13 vidljivo je da je u većini uzoraka atomski udio niobija u α fazi niži nego u β fazi, što je u skladu s faznim dijagramom Ti-Nb prema kojem niobij ima ograničenu topljivost u α-Ti, dok mu je topljivost u β titanu potpuna, odnosno stvara se čvrsta otopina β (Ti,Nb).

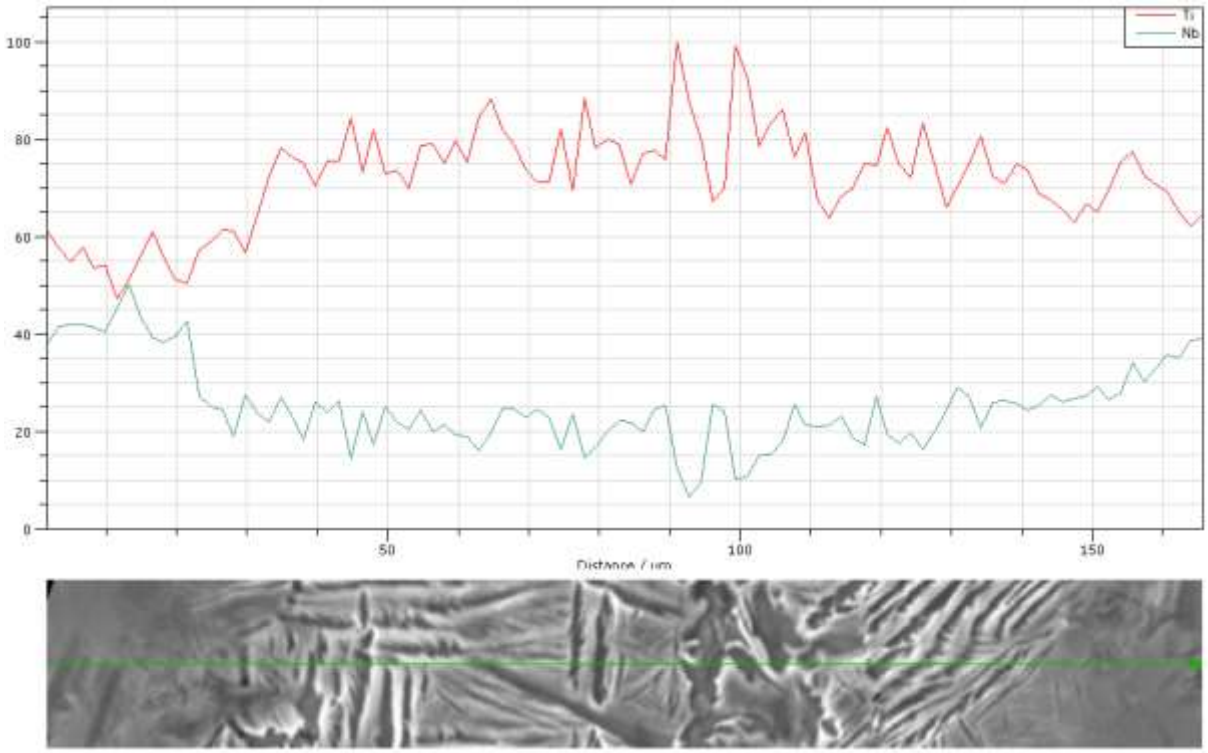
Tablica 13. Kemijski sastav mikrokonstituenata u sinteriranim uzorcima određen EDS analizom u točki

Red. br. uzorka	Udio elementa, at.%	α faza	β faza
1.	Ti	95	83
	Nb	5	17
2.	Ti	91	77
	Nb	9	23
3.	Ti	96	82
	Nb	4	18
4.	Ti	91	74
	Nb	9	26
5.	Ti	96	83
	Nb	4	17
6.	Ti	92	81
	Nb	8	19
7.	Ti	97	84
	Nb	3	16
8.	Ti	94	81
	Nb	6	19

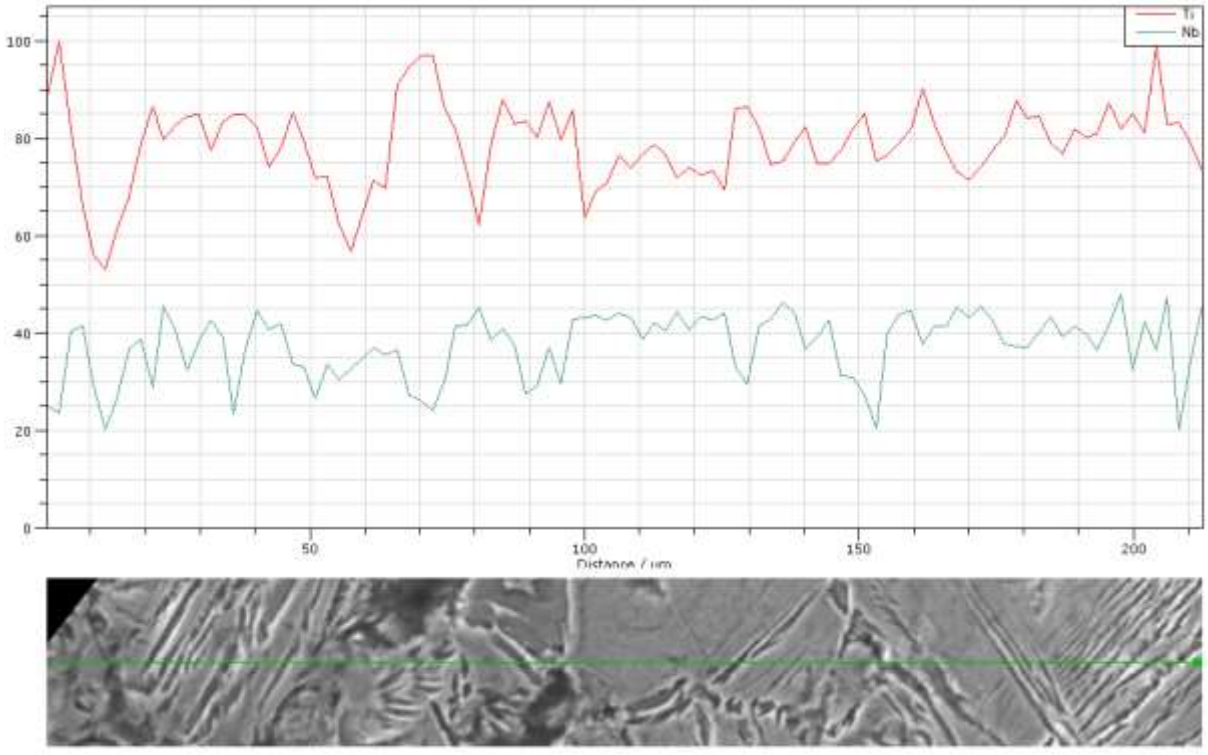
EDS analiza u točki je pokazala da je u uzorku 1 veći udio titana u lamelama α faze nego niobija, dok se unutar matriksa odnosno zrna uočavaju nakupine čestica niobija. U uzorcima 2 i 4 EDS analiza u točki je pokazala nakupine čestica titana po granicama zrna, a u uzorku 3 uz nakupine titana još su prisutne i one niobija. U uzorku 5 prisutne su velike nakupine čestica niobija i titana. Ove nakupine čistih elemenata ukazuju na to da proces difuzije nije završen, te da niobij nije u potpunosti otopljen u β-Ti matriksu α + β Widmansttätenove strukture. Slični rezultati nalaze se i u radu [45]. U radu [42] se navodi da ova nepotpuna topljivost niobija u β-Ti čvrstoj otopini može proizaći iz nekoliko činjenica. Naime, može biti povezana s krhkošću čestica niobija u odnosu na čestice titana, s obzirom da površina duktilnih čestica bude prevučena krhkim česticama. Budući da EDS analiza nije pokazala druge elemente osim titana i niobija, kontaminacija praškaste smjese kao uzrok nepotpune difuizije se može isključiti.

Za utvrđivanje koncentracijskog profila prisutnih elemenata provedena je EDS analiza po liniji, a rezultati su prikazani na slici 39.

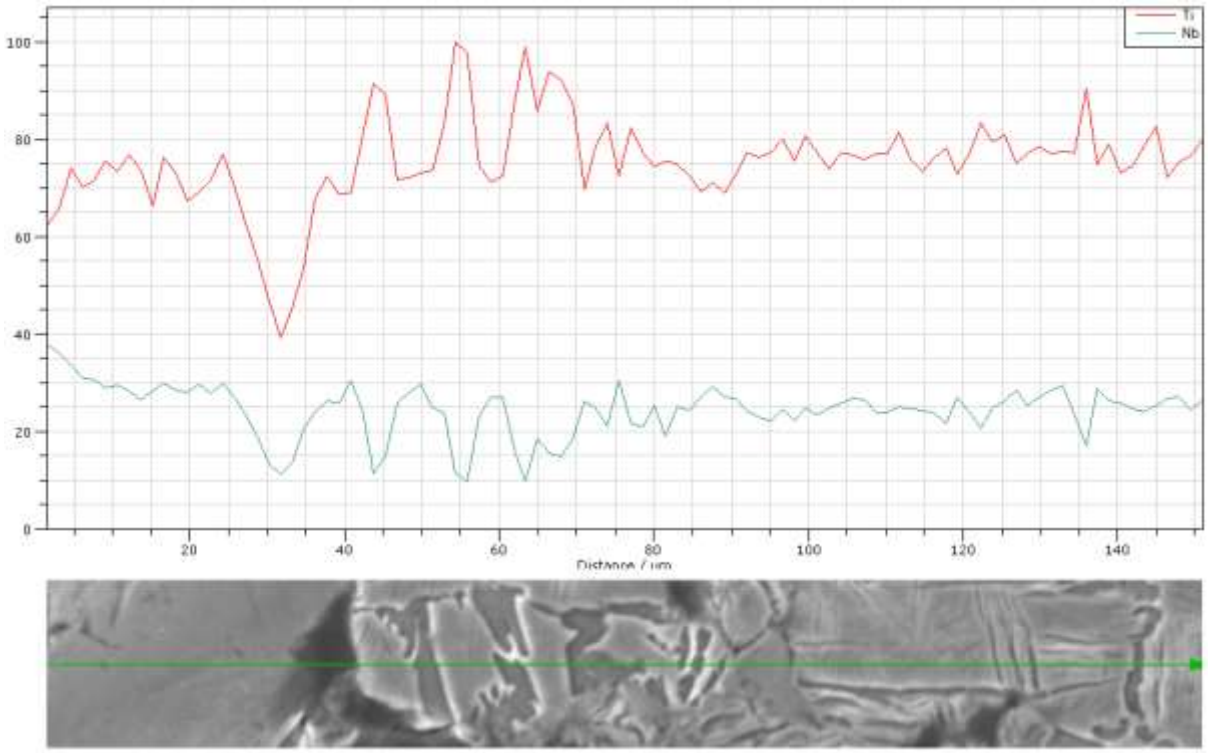
Na svim slikama (39 a-h) po zadanoj liniji, koja prolazi kroz obje faze, uočavaju se koncentracijski profili titana i niobija. Oni su u skladu s rezultatima EDS analize u točki navedenim u tablici 13.



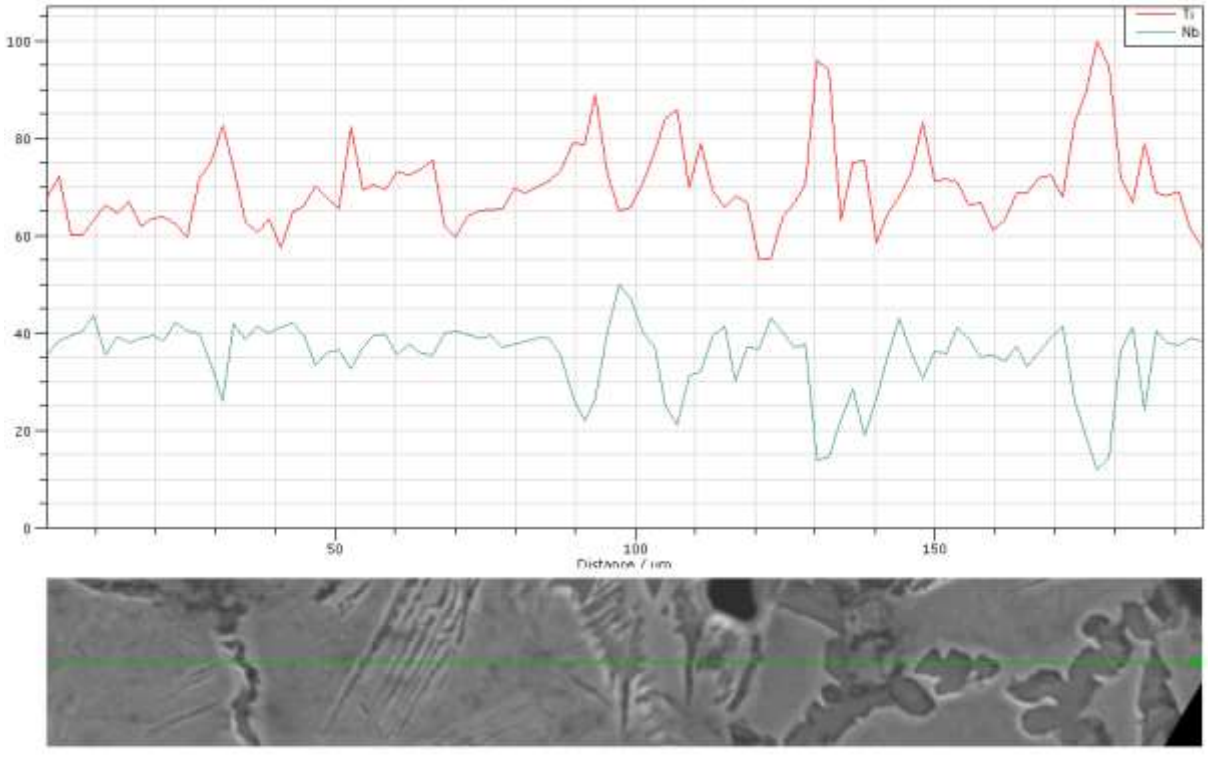
a) uzorak 1



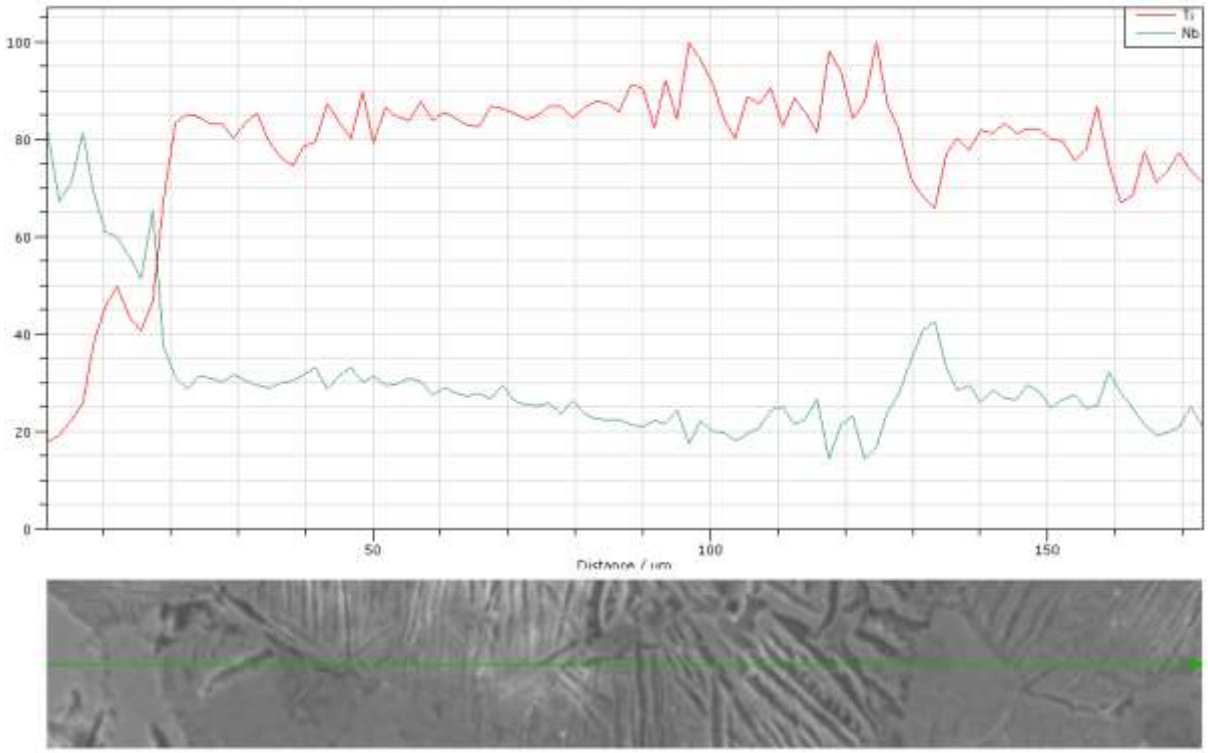
b) uzorak 2



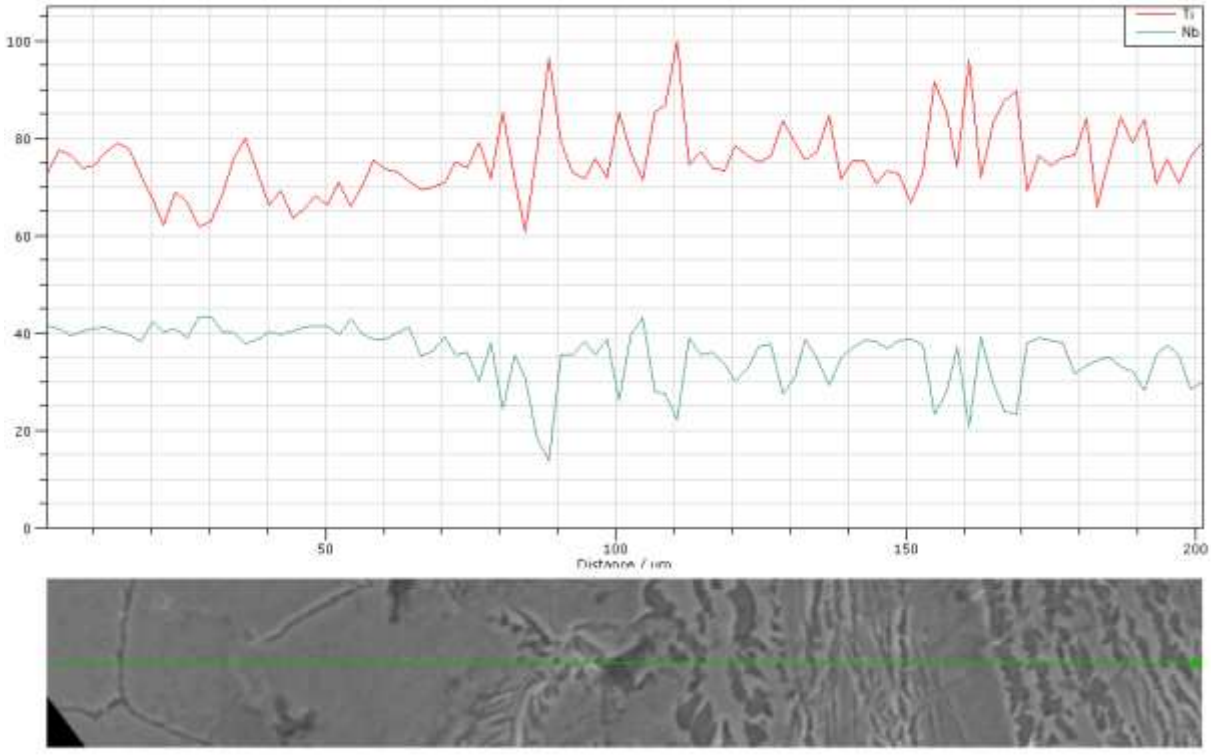
c) uzorak 3



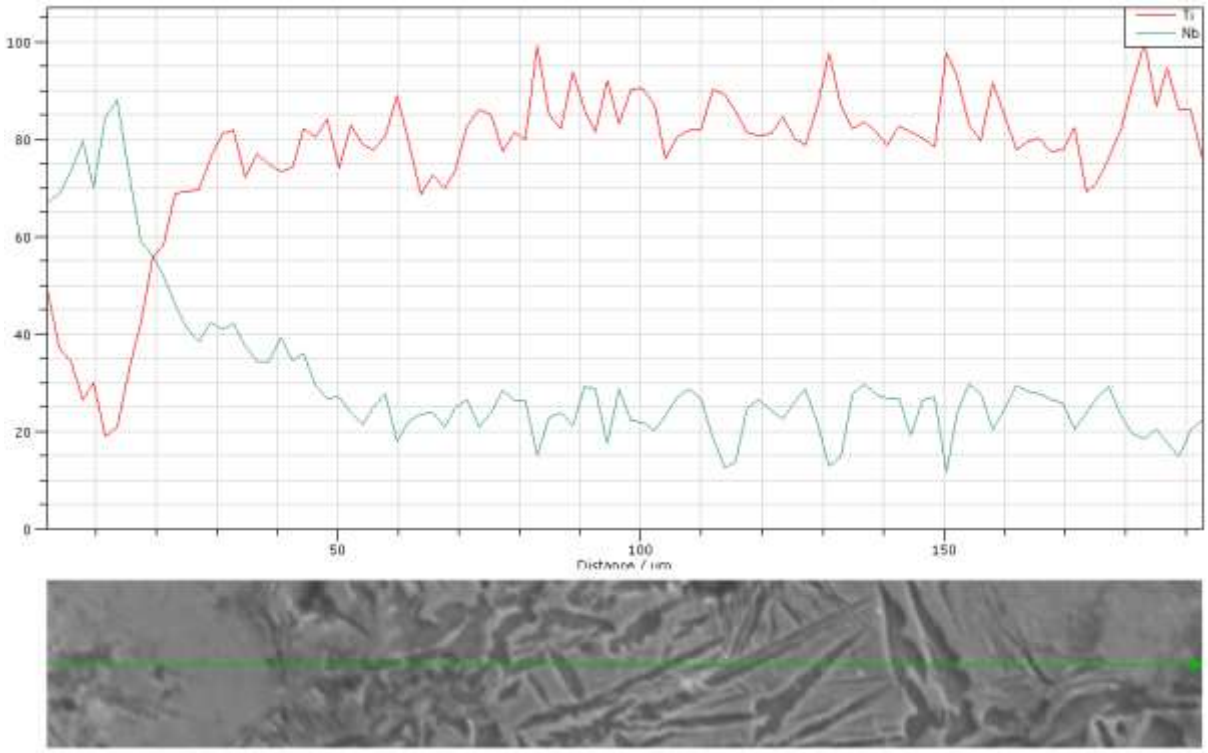
d) uzorak 4



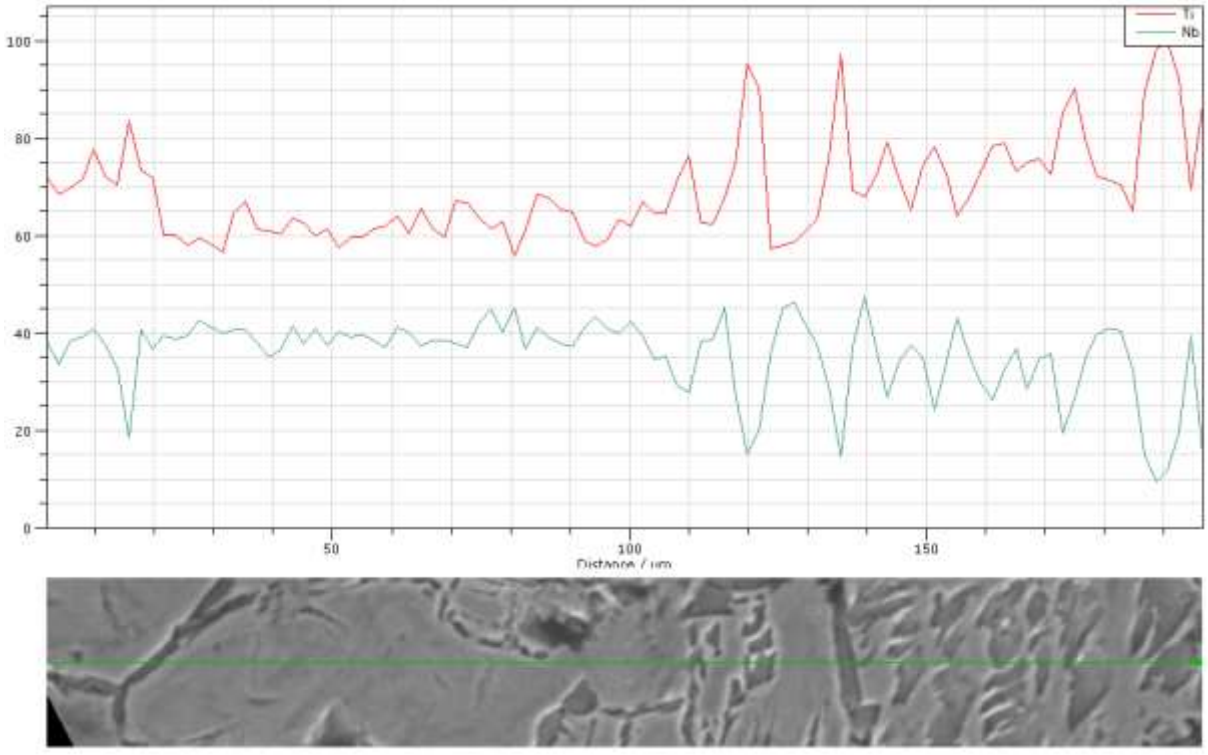
e) uzorak 5



f) uzorak 6



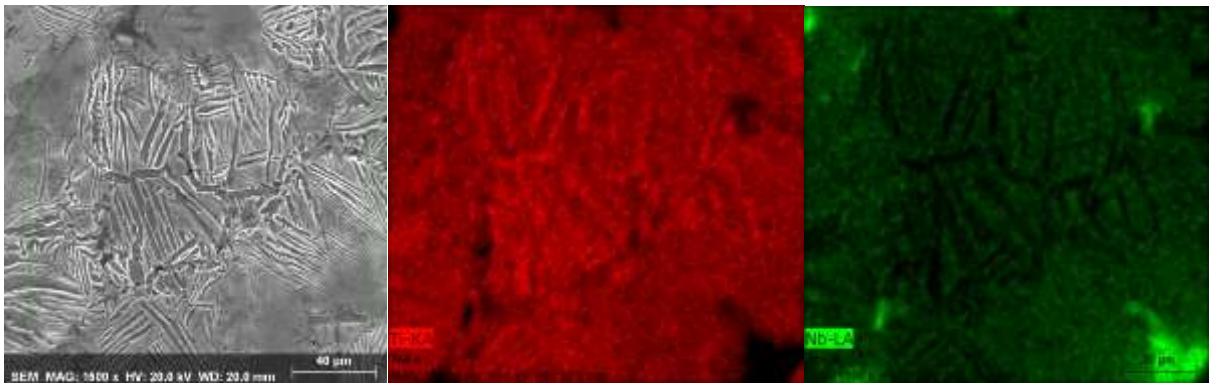
g) uzorak 7



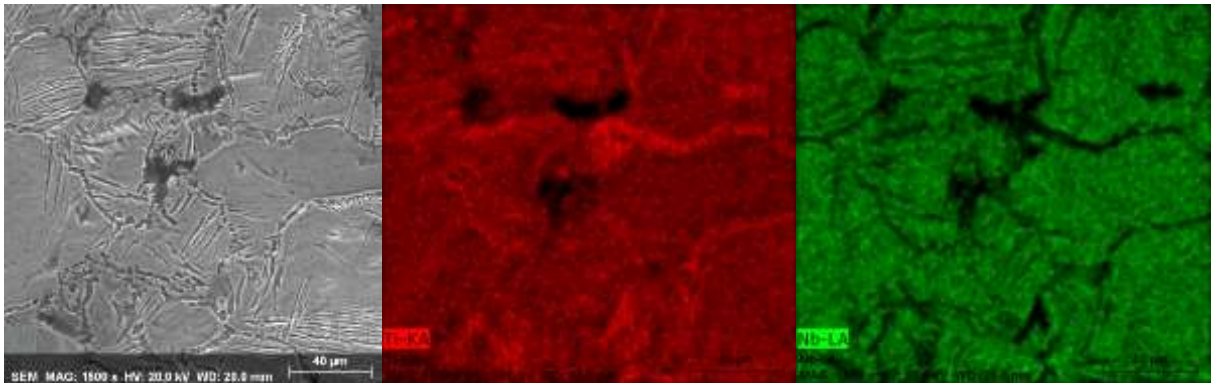
h) uzorak 8

Slika 39. EDS analiza sinterirane $Ti_{80}Nb_{20}$ legure po liniji

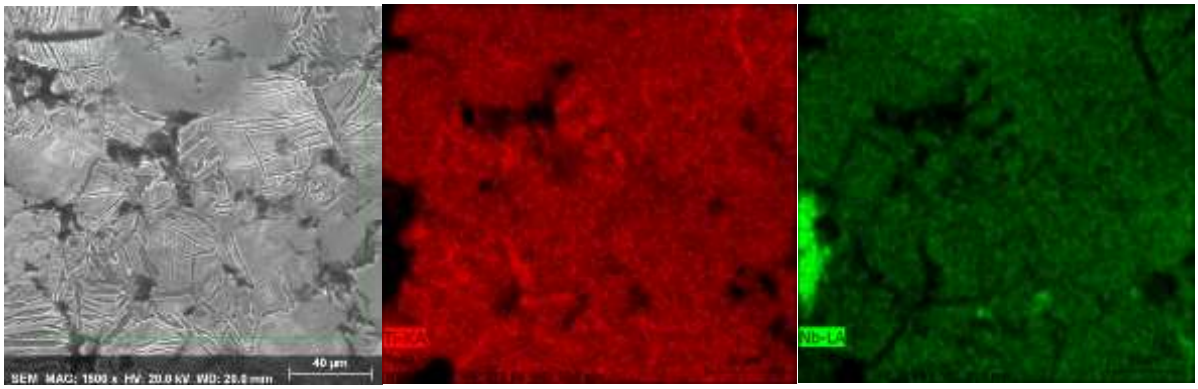
Slika 40. prikazuje EDS „mapping“ analizu odnosno raspodjelu prisutnih elemenata, titana (crveno) i niobija (zeleno), po zadanoj površini (siva fotografija). Ovi rezultati su u skladu s onima navedenim u tablici 13. Naime, koncentracija titana je veća α fazi, a niobija u β fazi.



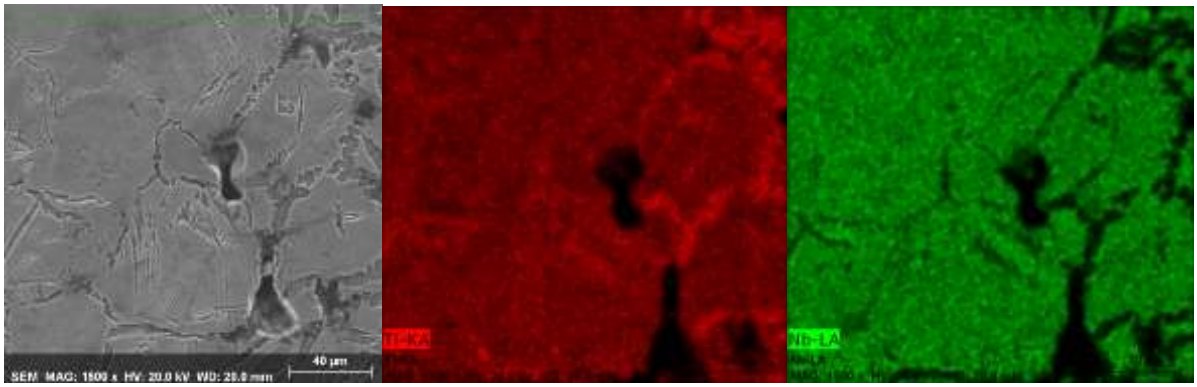
a) uzorak 1



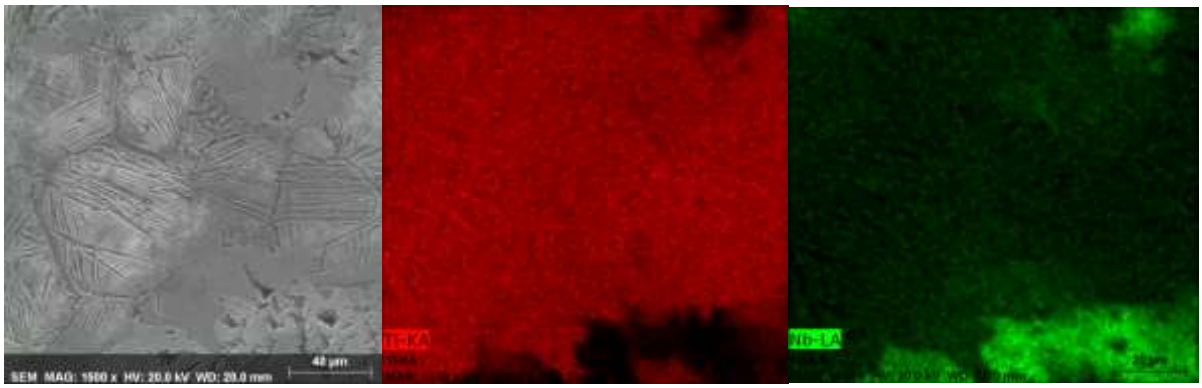
b) uzorak 2



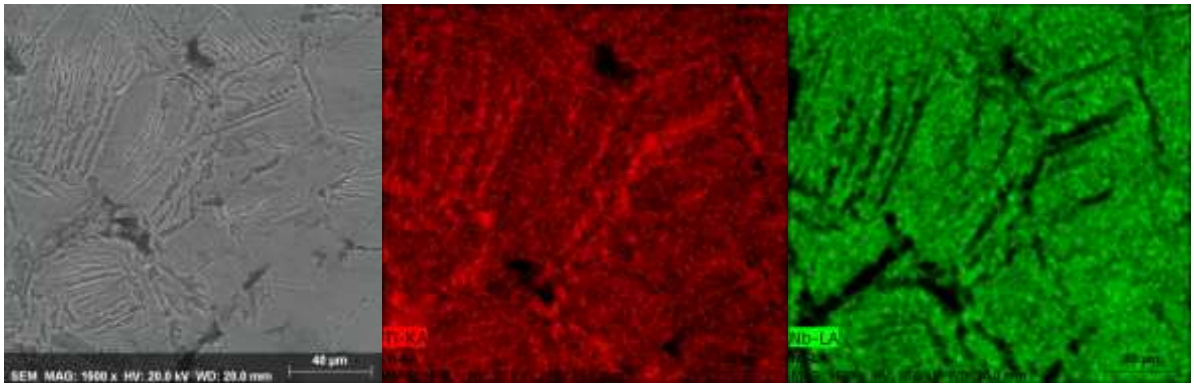
c) uzorak 3



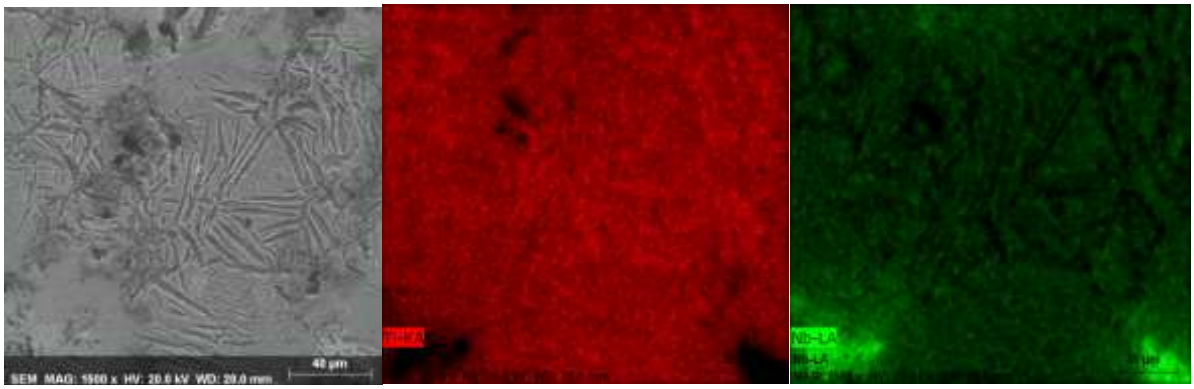
d) uzorak 4



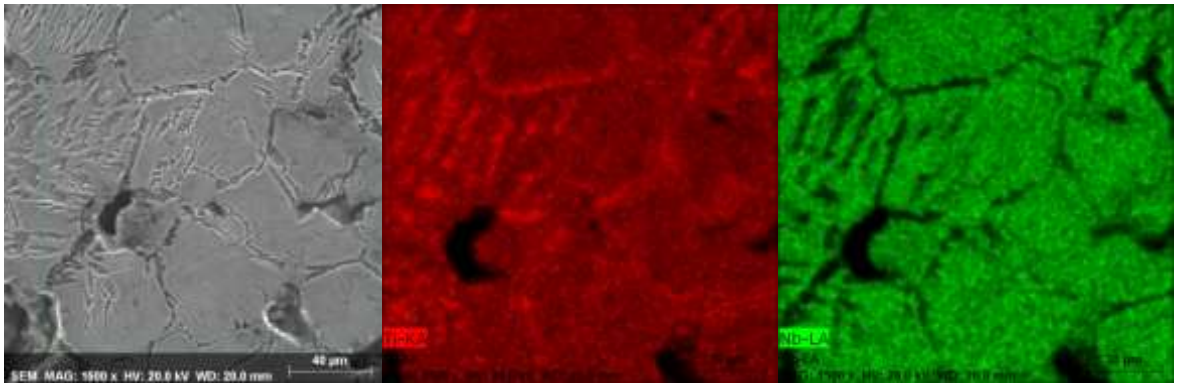
e) uzorak 5



f) uzorak 6



g) uzorak 7



h) uzorak 8

Slika 40. EDS „mapping“ analiza sinterirane $Ti_{80}Nb_{20}$ legure: raspodjela titana i niobija

Nadalje, na slici 40 se uočava da je koncentracija niobija manja u uzorcima 1, 3, 5 i 7 koji su sinterirani na nižoj temperaturi (1100 °C), a veća u uzorcima 2, 4, 6 i 8, koji su sinterirani na višoj temperaturi (1350 °C). To ukazuje da je na višoj temperaturi veća topljivost niobija u čvrstoj otopini β-Ti, a to je pretpostavka za postizanje povoljnih mehaničkih svojstava.

4.6. TVRDOĆA PO VICKERSU Ti-Nb LEGURE

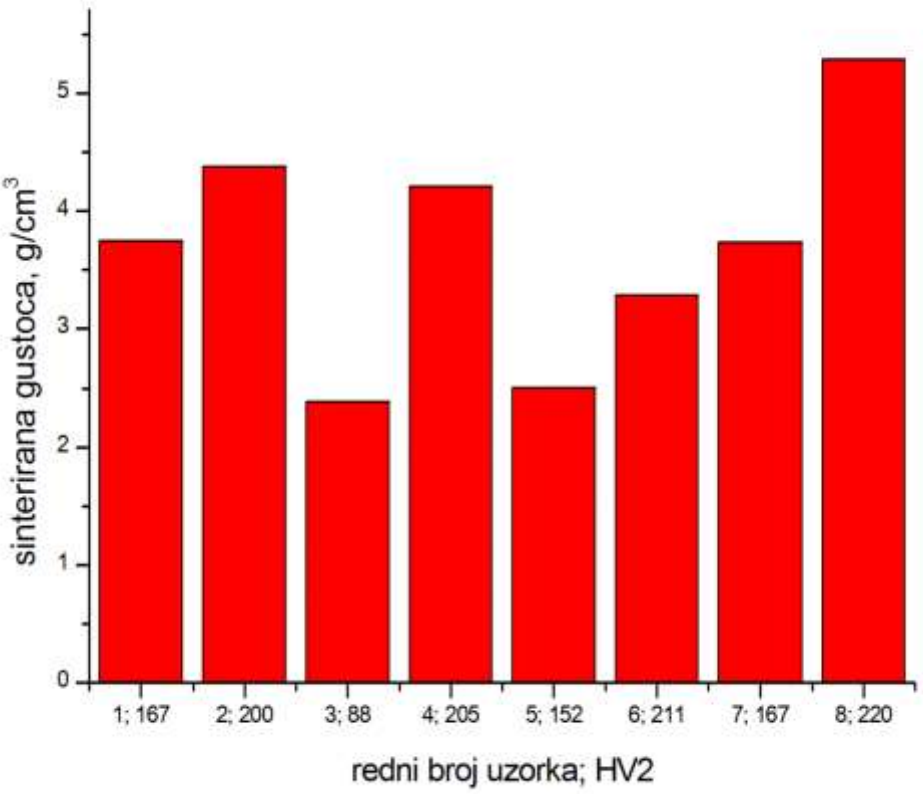
Tvrdoća je mjerena metodom po Vickersu na 5 pozicija za svaki uzorak, te je izračunata srednja vrijednost. Rezultati su navedeni u tablici 14.

Tablica 14. Tvdoća sinteriranih uzoraka

Red. br. uzorka	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
HV2	167	200	88	205	152	211	167	220

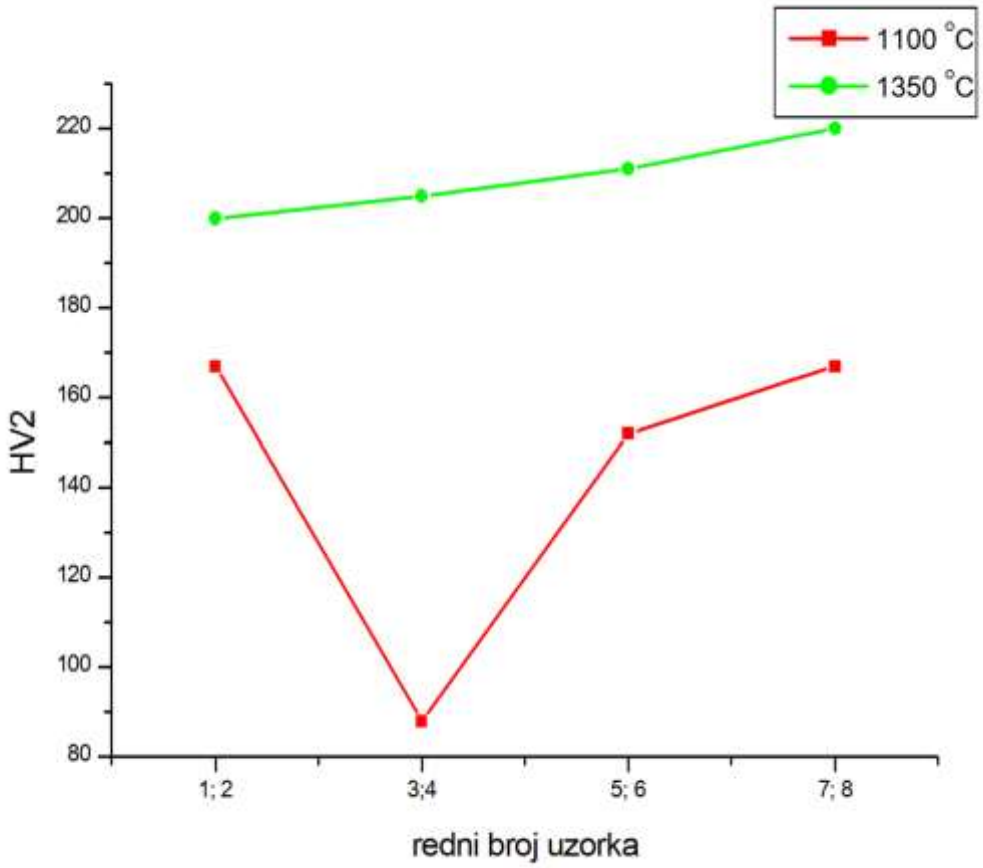
Ovi rezultati pokazuju iznose tvrdoća od 88 do 220 HV2. Niska vrijednost tvrdoće za uzorak 3 (88 HV2) je očekivana, s obzirom na njegovu nekompresibilnost i lom nakon sinteriranja.

Također je očekivana i visoka vrijednost za uzorak 8 (220 HV2) jer je sinteriran na višoj temperaturi u dužem vremenu. Ovaj raspon vrijednosti tvrdoće sličan je onomu za Ti-Nb-Zr legure u radu [46] koje su pokazale i ostala mehanička svojstva povoljna za biomedicinsku primjenu. Na slici 41 je grafički prikazana ovisnost izmjerene tvrdoće uzoraka o sinteriranoj gustoći.



Slika 41. Ovisnost tvrdoće sinteriranih uzoraka o njihovoj sinteriranoj gustoći

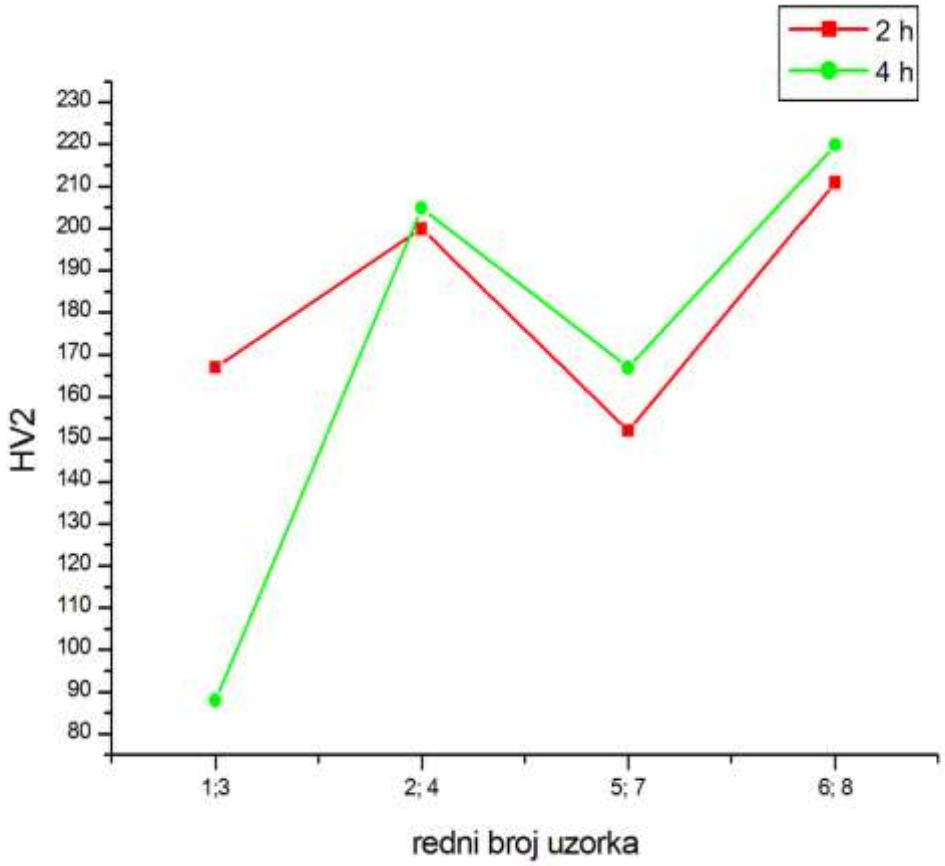
Na slici 42 je grafički prikazana ovisnost izmjerene tvrdoće o temperaturi sinteriranja. Iz tog grafičkog prikaza jasno se vidi da je tvrdoća uzoraka sinteriranih na višoj temperaturi veća od tvrdoće uzoraka sinteriranih na nižoj temperaturi. Ovakvo ponašanje uzoraka je očekivano zbog toga što viša temperatura procesa sinteriranja dovodi do veće sinterirane gustoće (slika 30). Porast tvrdoće s temperaturom sinteriranja uočen je i u radovima [41,43]. Dakle, najveću izmjerenu tvrdoću ima uzorak 8, koji ima i najveću sinteriranu gustoću. Slijede ga, po tvrdoći i sinteriranoj gustoći, uzorci 2 i 4.



Slika 42. Ovisnost tvrdoće o temperaturi sinteriranja

Općenito vrijedi da se tvrdoća, kao i gustoća, sinteriranih uzoraka povećava kako raste temperatura, zbog toga što sinteriranje na višim temperaturama promovira dodatno povezivanje čestica, te je legiranje potpunije zahvaljujući većoj brzini difuzije i prijenosu mase [43]. Međutim, temperatura sinteriranja ne smije biti previsoka, odnosno na gornjoj granici β-Ti područja, jer bi to vjerojatno rezultiralo prevelikim vrijednostima tvrdoće za biomedicinsku primjenu.

S obzirom na utjecaj vremena sinteriranja na tvrdoću, koji je grafički prikazan na slici 43, ukoliko se isključi uzorak 3 koji se odlomio, može se reći da duže vrijeme sinteriranja dovodi do nešto viših vrijednosti tvrdoće.



Slika 43. Ovisnost tvrdoće o vremenu sinteriranja

Ovakvo ponašanje se može povezati sa činjenicom da duže vrijeme sinteriranja osigurava potpunije međučestično povezivanje, odnosno legiranje, čime dolazi do izražaja utjecaj legirnog elementa niobija na osnovni element titan. S obzirom da tvrdoća komercijalno čistog titana (CP Ti) iznosi 171 HV2 [30], vidljivo je da niobij pridonosi njenom povećanju. Ovo povećanje tvrdoće može se objasniti kao otvrdnjavanje stvaranjem čvrste otopine β (Ti, Nb).

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu pripravljeno je 8 uzoraka titan-niobij legure kemijskog sastava $Ti_{80}Nb_{20}$ (at.%) tehnologijom metalurgije praha. Odgovarajućim metodama karakterizacije dobiveni su rezultati iz kojih se može zaključiti sljedeće:

- vrijeme miješanja/mehaničkog legiranja u vremenu od 30 minuta nije dovoljno za postizanje homogene smjese prahova u čitavom volumenu,
- veća gustoća otpresaka postignuta je kod uzoraka prešanih većim tlakom (160 MPa),
- veće vrijednosti sinterirane gustoće postižu se sinteriranjem na višoj temperaturi,
- sinteriranjem s primijenjenim procesnim parametrima moguće je dobiti uzorak gustoće bliske teorijskoj gustoći (sinterirana gustoća je 98,33 % od teorijske),
- sinteriranjem u primijenjenim uvjetima postižu se porozni uzorci, a istovremeno dolazi do denzifikacije,
- viša temperatura sinteriranja rezultira manjim brojem i manjom veličinom pora u sinteriranim uzorcima,
- u mikrostrukturi sinteriranih uzoraka prisutne su α i β faze,
- postizanju veće količine β faze pogoduje viša temperatura i duže vrijeme sinteriranja,
- viša temperatura sinteriranja dovodi do bolje topljivosti niobija u čvrstoj otopini β-Ti,
- uzorak s najvećom sinteriranom gustoćom ima i najveću tvrdoću,
- tvrdoća sinteriranih uzoraka povećava se s porastom temperature sinteriranja, ali i vremenom sinteriranja,
- konačno, iz rezultata dobivenih u ovom istraživanju može se zaključiti da je ekonomičnim postupkom mehaničkog legiranja moguće proizvesti sinteriranu „low-cost“ Ti-Nb leguru sa svojstvima pogodnim za primjenu u biomedicini, uz malu korekciju primijenjenih parametara, u smislu produžavanja vremena miješanja/mehaničkog legiranja.

6. LITERATURA

[1] Z.J. Wally, W. Van Grunsven, F. Claeyssens, R. Goodall, G.C. Reilly, Porous Titanium for Dental Implant Applications, Metals, 5 (2015), 1902-1920, doi:10.3390/met5041902

[2] K. Sharman, P. Bazarnik, T. Brynk, A.G. Bulutsuz, M. Lewandowska, Y. Huang, T.G. Langdon, Enhancement in mechanical properties of β-titanium alloy by high-pressure torsio, Journal of Materials Research and Technology, 4 (2015) 1, 79-83, doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.010

[3] M. Dewidar, Influence of processing parameters and sintering atmosphere on the mechanical properties and microstructure of porous 316L stainless steel for possible hard-tissue applications, International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering, 12 (2012) 1, 10-24

[4] M. Bönisch, M. Calin, T. Waitz, A. Panigrahi, M. Zehetbauer, A. Gebert, W. Skrotzki, J. Eckert, Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys, Science and Technology of Advanced Materials, 14 (2013) 5, 1-9, doi:10.1088/1468-6996/14/5/055004

[5] G. Adamek, Mechanical Alloying of Ti-20Ta-20Nb-(10-20)Mg Alloys, Acta Physica Polonica A, 126 (2014) 4, 871-874

[6] D. Ćorić, Posebni metalni materijali III. dio, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2019.

[7] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala II, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.

[8] S. Štetić, Printani titan-keramički protetski rad nošen dentalnim implantatima, Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet, Zagreb 2018.

[9] V.Bišćan, V.Leutić, Svojstva titana i njegovih legura. Zbornik Veleučilišta u Karlovcu, 2012. godina

[10] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, Springer, Berlin, 2003.

[11] Lj. Slokar, Utjecaj kobalta i niobija na stabilnost beta faze u biomedicinskim titan-krom legurama, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.

[12] https://www.sfsb.hr/kth/zavar/zavar/ti.pdf (preuzeto 8.05.2019.)

[13] R. Prakash Kolli, A. Devaraj, A Review of Metastable Beta Titanium Alloys, Metals, 8 (2018) 506, 1-41, doi:10.3390/met8070506

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

[15] http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/metali_visokog_talista.pdf (preuzeto 8.05.2019.)

[16] I. Cvijović-Alagić, M. Rakin, Integrity of biomedical implants, Structural Integrity and Life, 8 (2008) 1, 31-40

[17] M.A-H. Gepreel, M. Niinomi, Biocompatibility od Ti-alloys for long-term implantation, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 20 (2013), 407-415

[18] M. Balazic, J. Kopac, M.J. Jackson, W. Ahmed, Review: titanium and titanium alloy applications in medicine, International Journal of Nano and Biomaterials, 1 (2007) 1, 3-34

[19] B. Ristić, Z. Popović, D. Adamović, G. Devedžić, Izbor biomaterijala u ortopedskoj hirurgiji, Vojnosanitetski pregled, 67 (2010) 10, 847-855

[20] A. Ćatović i suradnici, Titan u stomatologiji, Sveučilište u Zagrebu Stomatološki fakultet, Zagreb, 1998.

[21] Lj. Slokar, J. Pranjić, A. Carek, Metallic Materials for Use in Dentistry, The Holistic Approach to Environment, 7 (2017) 1, 39-58

[22] C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.

[23] Lj. Slokar, Metalurgija praha i sinter materijali, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
[24] M. Šnajdar Musa, Razvoj titan-magnezij kompozita za biomedicinsku primjenu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
[25] J. Viskić, i suradnici, Utjecaj obrade erozimatom na mikrostrukturu površine titanija dobivenu metalurgijom praha, Acta stomatologica Croatica, 48 (2014) 4, 285-291
[26] https://www.britannica.com/science/Archimedes-principle (preuzeto 4.06.2019.)
[27] M. Abramowitz, M.W. Davidson, Optical microscopy, (preuzeto 4.06.2019.)
[28] I. Gabrić, S. Šitić, Materijali I, Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za stručne studije, Split, 2012.
[29] J. Viskić, Utjecaj obrade površine titana dobivenoga metalurgijom praha na veznu čvrstoću s obložnom keramikom, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet, 2015.
[30] M. Šipuš, Utjecaj dodatka legirnih elemenata na mikrostrukturu i tvrdoću titana, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, 2015.
[31] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
[32] Energy Dispersive Spectroscopy, Second Edition, Ed. J. Heath, John Wiley & Sons, Chichestr, 2015
[33] Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) (preuzeto, 4.6.2019.)
[34] B. Hafner, Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer, University of Minnesota (preuzeto, 4.06.2019.)
[35] J. Goldstein et al., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Third Edition, Springer, USA, 2003.
[36] Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS) (preuzeto 4.06.2019.)
[37] I. Kladarić, Materijali I (preuzeto 4.06.2019.)
[38] R. Eggenberger, A.B. Spierings, M. Schneider, Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts, Rapid Prototyping Journal, 17 (2011) 5, 380-386
[39]http://proizvodno-strojarstvo.blogspot.com/2011/07/vickersova-metoda-ispitivanja-tvrdoce.html (preuzeto 19.06.2019.)
[40] M. Laska, J. Kazior, Influence of Various Process Parameters on the Density of Sintered Aluminium Alloys, Acta Polytechnica, 50 (2012) 4, 93 -95
[41] L. Bolzoni, E. Herraiz, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo, Study of properties of low-cost powder metallurgy titanium alloys by 430 stainless stell addition, Materials and Design, 60 (2014), 628-636
[42] A. Nouri, X. Chen, Y. Li, Y. Yamada, P.D. Hodgson, C. Wen, Synthesis of Ti-Sn-Nb alloy by powder metallurgy, Materials Science and Engineering: A, 485 (2008), 562-570
[43] D.R. Santos, M.S. Pereira, C.A.A. Cairo, M.L.A. Graca, V.A.R. Henriques, Isochronal sintering of the belended elemental Ti-35Nb alloy, Materials Science and Engineering A, 472 (2008), 193-197
[44] E. Yilmaz, A. Gökce, F. Findik, H.Ö. Gülsoy, Powder Metallurgy Processing of Ti-Nb Based Biomedical Alloys, Acta Physica Polonica A, 134 (2018) 1, 278-280
[45] R. Karre, B.K. Kodli, A. Rajendran, J.N. Pattanayak, K. Ameyama, S.R. Dev, Comparative study on Ti-Nb binary alloys fabricated through spark plasma sintering and conventional P/M routes for biomedical application, Materials Science and Technology C, 94 (2019), 619-627, doi:10.1016/j.msec2018.10.006

[46] X. Rao, C.L. Chu, Y.Y. Zheng, Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti-Nb-Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedica Materials, 34 (2014), 27-36

ŽIVOTOPIS

Osobni podatci:

Ime i prezime: Gorana Domitrović

Datum i mjesto rođenja: 15. lipanj 1994., Sisak

Adresa: Ulica Gromova 187

Grad: Petrinja

Država: Republika Hrvatska

Telefon: +385 99 326 2136

E-mail: goranad82@gmail.com

Obrazovanje:

2001. – 2009. Osnovna škola Mate Lovraka Petrinja

2009. – 2013. Srednja škola Petrinja, smjer veterinarski tehničar

2013. – 2017. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgije, smjer industrijska ekologija

Osobne vještine:

Strani jezik: Engleski

Računalne vještine: osnove rada na računalu, poznavanje rada u MS Office-u