

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Nikola Oršanić

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Danko Ćorić

Student:

Nikola Oršanić

Zagreb, 2018.

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

Ovom bih se prilikom htio zahvaliti profesoru dr. sc. Danku Ćoriću te asistentu Matiji Sakomanu na strpljenju, korisnim savjetima i pomoći u svakom trenutku.

Nikola Oršanić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

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

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **NIKOLA ORŠANIĆ** Mat. br.: 0035200874

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **INSTRUMENTIRANA METODA UTISKIVANJA NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA**
Naslov rada na engleskom jeziku: **INSTRUMENTED INDENTATION TEST ON NANOSTRUCTURED CEMENTED CARBIDES**
Opis zadatka:

Instrumentirana metoda utiskivanja je relativno novi oblik ispitivanja mehaničkih svojstava koji značajno proširuje mogućnosti karakterizacije materijala. Njezina glavna karakteristika jest kontinuirano praćenje sile utiskivanja i pomaka tokom ciklusa ispitivanja. Na ovaj način temeljem nagiba krivulje sila-pomak pri opterećenju i rasterećenju određuju se uz vrijednosti tvrdoće i vrijednosti modula elastičnosti materijala.

U radu je potrebno sljedeće:

1. dati pregled područja primjene instrumentirane metode utiskivanja i teorijski način određivanja karakterističnih svojstava tvrdih metala ovom metodom;
2. istaknuti najvažnije zahtjeve koji se postavljaju na ove materijale i navesti primjere primjene tvrdih metala u obradi odvajanjem čestica;
3. na raspoloživim uzorcima napraviti ispitivanje instrumentiranom metodom indentacije;
4. statistički obraditi dobivene rezultate i validirati primjenjivost instrumentirane metode utiskivanja za karakterizaciju mehaničkih svojstva nanostrukturiranih WC-Co tvrdih metala;
5. analizirati rezultate i donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:
30. studenog 2017.

Rok predaje rada:
1. rok: 23. veljače 2018.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.
3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 26.2. - 2.3. 2018.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.
3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Danko Čorić

Predsjednik Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

Sadržaj

Popis slika	II
Popis tablica	IV
Popis oznaka	V
Sažetak.....	VII
Summary	VIII
1. Uvod	9
2. Tvrdi metali.....	10
2.1. Mikrostruktura tvrdih metala.....	10
2.2. Svojstva tvrdih metala	11
2.3. Vrste tvrdih metala.....	15
2.4. Primjena tvrdih metala.....	16
3. Metalurgija praha.....	19
3.1. Povijesni razvoj metalurgije praha	19
3.2. Primjena metalurgije praha.....	21
Razlozi primjene metalurgije praha jesu sljedeći:.....	21
3.3. Proizvodnja praha.....	22
3.4. Mljevenje i miješanje.....	23
3.5. Kompaktiranje	23
3.6. Sinteriranje	24
3.7. Prednosti i nedostaci metalurgije praha	25
3.8. Postupci metalurgije praha	26
4. Nanoindentacija	28
4.1. Berkovich indentor	29
4.2. Vickers indentor	30
4.3. Metoda nanoindentacije po Pharru [5].....	31
4.4. Utjecaj indentora na osnovni materijal.....	33
4.5. Efekti potonuća i uzdignuća (sink – in i pile – up efekti)	34
5. Eksperimentalni dio rada.....	35
6. Zaključak.....	51
LITERATURA.....	52

Popis slika

Slika 1. Mikrostruktura tvrdih metala.....	10
Slika 2. Utjecaj kobalta na tvrdoću za različite veličine WC zrna.....	12
Slika 3. Utjecaj temperature na tvrdoću.....	12
Slika 4. Metoda određivanja lomne žilavosti po Palmqvistu.....	13
Slika 5. Usporedba lomne žilavosti tvrdog metala s drugim materijalima.....	13
Slika 6. Ovisnost savojne čvrstoće o udjelu kobalta	14
Slika 7. Tlačna čvrstoća u ovisnosti o sadržaju kobalta	14
Slika 8. Alat za obradu odvajanjem čestica.....	17
Slika 9. Alati za obradu stijena i kamena.....	17
Slika 10. Mikrosvrkla za obradu matičnih ploča.....	17
Slika 11. Tijek operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha.....	21
Slika 12. Prikaz rada kugličnog mlina.....	23
Slika 13. Mehanizam sinteriranja.....	25
Slika 14. Primjena metalurgije praha u automobilskoj industriji.....	26
Slika 15. Parametri postupka za postizanje teorijske gustoće.....	27
Slika 16. Nanoindentacija.....	28
Slika 17. Shematski prikaz oblika indentora.....	29
Slika 18. Berkovich indentor.....	30
Slika 19. Geometrija Vickersovog indentora i otisak u materijalu.....	31
Slika 20. Krivulje opterećenja i rasterećenja.....	32
Slika 21. Utjecaj indentora na uzorak.....	34
Slika 22. Efekti potonuća i uzdignuća.....	34
Slika 23. Tvrdomjer Shimadzu DUH 211 S.....	35

Slika 24. Ispitivani uzorci tvrdog metala.....	36
Slika 25. Otisak Berkovicheve piramide (WC5Co).....	37
Slika 26. Dijagrami ispitivanja za uzorak WC5Co.....	39
Slika 27. Vrijednosti E i v u ovisnosti o udjelu Co.....	42
Slika 28. Otisak indentora u uzorku WC10Co.....	43
Slika 29. Dijagram ispitivanja za uzorak WC10Co.....	44
Slika 30. Otisak indentora u uzorku WC15Co.....	46
Slika 31. Dijagram ispitivanja za uzorak WC15Co.....	47
Slika 32. Ovisnost modula elastičnosti o sadržaju kobalta.....	50
Slika 33. Ovisnost tvrdoće o sadržaju kobalta.....	50

Popis tablica

Tablica 1. Svojstva tvrdih metala u ovisnosti o sadržaju kobalta	11
Tablica 2. Područja primjene tvrdih metala	18
Tablica 3. Povijesni razvoj metalurgije praha	20
Tablica 4. Postupci proizvodnje praha	22
Tablica 5. Vrijednosti konstanta α i m	33
Tablica 6. Ispitivane veličine kod mjerenja ultra-mikro tvrdoće.....	36
Tablica 7. Podaci za konstruiranje dijagrama opterećenja i rasterećenja (WC5Co).....	38
Tablica 8. Rezultati ispitivanja za uzorak WC5Co.....	40
Tablica 9. Rezultati ispitivanja za uzorak WC10Co	45
Tablica 10. Rezultati ispitivanja za uzorak WC15Co	48
Tablica 11. Rezultati ispitivanja modula elastičnosti i tvrdoće tvrdih metala.....	49

Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Opis
A	mm ²	Površina otiska indentora
d	mm	Dijagonala otiska
E _i	N/mm ²	Modul elastičnosti indentora
E _r	N/mm ²	Reducirani modul elastičnosti
E _s	N/mm ²	Modul elastičnosti uzorka
F	N	Tlačna sila utiskivanja
F _{max}	N	Maksimalna sila ispitivanja
H	-	Tvrdoća
Hit	-	Tvrdoća indentacije
HM	-	Tvrdoća po Martensu
HMs	-	Tvrdoća po Martensu određena iz nagiba krivulje
HV	-	Tvrdoća po Vickersu
HV*	-	Tvrdoća po Vickersu preračunata iz veličine Hit
h	μm	Dubina utiskivanja
h _c	μm	Kontaktna dubina utiskivanja
h _f	μm	Pomak nakon rasterećenja
h _{max}	μm	Maksimalna dubina utiskivanja
h _p	μm	Trajna dubina indentacije nakon što je uklonjena sila ispitivanja
h _r	μm	Točka presijecanja tangente na krivulju ispitivanja s osi dubine indentiranja
h _s	μm	Dubina na koju se površina spušta na rubu kontakta
K _{IC}	Mpa · m ^{1/2}	Lomna žilavost
m	-	Konstanta materijala
nit	-	Udio elastičnog rada indentacije
P	mN	Opterećenje

ν_i	-	Poissonov koeficijent indentora
ν_s	-	Poissonov koeficijent uzorka
α	-	Konstanta materijala
β	-	Konstanta materijala
ε	-	Konstanta ovisna o geometriji indentora

Sažetak

U ovom radu se opisuje postupak mjerenja modula elastičnosti i tvrdoće metodom nanoindentacije uz prikaz ovisnosti mehaničkih svojstava tvrdih metala o mikrostrukтури tj. sadržaju kobalta (Co) i veličini zrna. Provedeni postupak objašnjen je metodom nanoindentacije po Pharru koji se temelji na objašnjenju matematičkog oblika krivulja opterećenja i rasterećenja koje se javljaju prilikom utiskivanja piramidalnog indentora u materijal. Ispitivanje je provedeno na trima uzorcima tvrdih metala različitih sadržaja kobalta (Co).

Ključne riječi : tvrdi metal, modul elastičnosti, tvrdoća, nanoindentacija

Summary

This paper describes the process of measuring the elastic modulus and hardness with nanoindentation method, as well as showing the dependence of the mechanical properties of hard metal on the microstructure (the content of cobalt) and the size of the hard metal grains. Described procedure is explained by Pharr nanoindentation method based on an explanation of the mathematical shape of the load and unload curves that occur when the pyramidal indenter is embedded in the material. The study was performed on three hard metal samples that differ in microstructure ie. cobalt (Co) content.

Key words: hard metal, modulus of elasticity, hardness, nanoindentation

1. Uvod

Čovjekov život kroz povijest uvijek je bio određen postojanjem različitih vrsta materijala. U početku je čovjek na temelju znanja i vještina, koje su se „prenosile s koljena na koljeno“, obrađivao materijale koje je pronašao u prirodi i izrađivao predmete koji su mu olakšavali život. S vremenom, kako je stjecao nove vještine i znanja, čovjek je razvijao već postojeće materijale te je došlo do proizvodnje prvih tehničkih materijala kao što su bronca, željezni ljevovi i nelegirani čelik.

Tek se u novijoj povijesti, koristeći kvantitativna znanja iz matematike, fizike (mehanike, termodinamike, hidromehanike), kemije i iz ostalih područja, otkrivaju postupci za dobivanje suvremenijih materijala - npr. legiranih čelika, aluminijskih legura, polimernih materijala. [1]

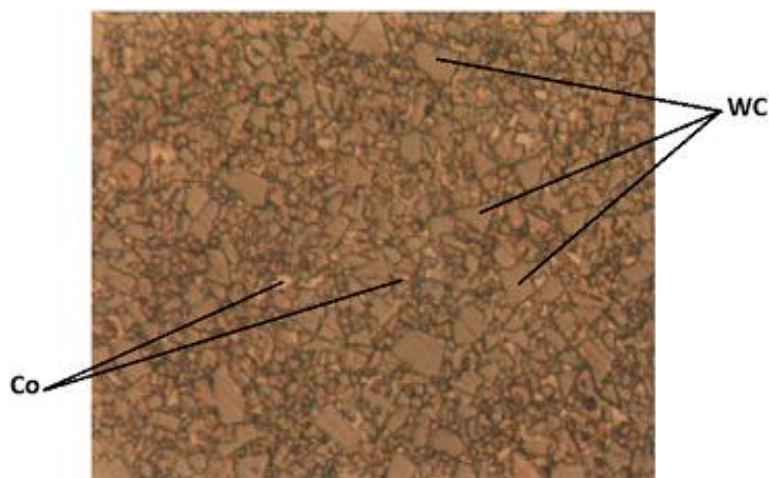
Podjednako kao i materijali, u današnjem svijetu, izrazito su bitne i metode kojima se navedeni materijali ispituju. Ovaj rad se bavi ispitivanjem mehaničkih svojstava instrumentiranom metodom nanoindentacije. Metoda se temelji na kontinuiranom praćenju opterećenja i pomaka koji nastaju samim utiskivanjem. Osnovna prednost je mogućnost dobivanja određenih mehaničkih karakteristika iz dijagrama sila-pomak bez potrebe za naknadnim određivanjem dijagonala otiska na temelju kojih se proračunava tvrdoća. Također u radu će se prikazati i osnovne karakteristike tvrdog metala kao glavnog predstavnika materijala dobivenih metodom metalurgije prača na kojem su i provedena ispitivanja.

2. Tvrdi metali

Tvrđi metali pripadaju skupini materijala koji se dobivaju postupkom metalurgije praša te se danas primjenjuju u gotovo svim područjima strojarke industrije. Upotrebljavaju se za izradu visoko kvalitetnih alata, prije svega alata koji mogu podnijeti izrazito visoke temperature. Upravo zbog svojih jako dobrih svojstava pri radu na povišenim temperaturama te velikoj otpornosti na trošenje, tvrdi metali se u velikoj mjeri koriste za izradu reznih alata te u slučajevima gdje bi se drugi materijali brzo istrošili. Rezni alati izrađeni od tvrdih metala imaju bolja svojstva od alata izrađenih od brzoreznih čelika, posebno bolja svojstva rezljivosti pri povišenim temperaturama. Svojstva tvrdih metala, kao i ostalih materijala, posljedica su njihove mikrostrukture koja je određena kemijskim sastavom i parametrima tehnološkog procesa metalurgije praša.

2.1. Mikrostruktura tvrdih metala

Tvrđi metali se sastoje od tvrde metalne komponente koja je najčešće WC ili TiC te od vezivnog metala koji je uglavnom kobalt u masenom udjelu između 3 i 25 % (slika 1). Upravo mikrostruktura tvrdih metala u najvećoj mjeri utječe na odlična mehanička svojstva. Osnovna uloga vezivnog metala je omogućavanje sinteriranja u tekućoj fazi te stvaranje dvofazne ili višefazne mikrostrukture s velikom lomnom žilavošću. Karbidi su nositelji tvrdoće, a samim time i otpornosti na trošenje dok vezivni materijal osigurava žilavost. Volframov karbid (WC) je prvi otkrio Friedrich Krupp te ga je nazvao widia (njem. wie Dijamant - u prijevodu poput dijamanta). Materijal WC-Co je jedan od predstavnika skupine tvrdih metala te ujedno i najčešći. [3]



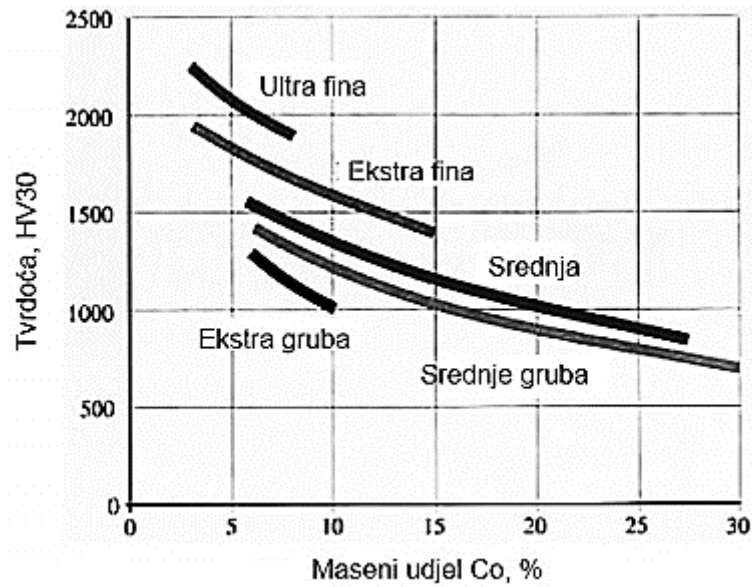
Slika 1. Mikrostruktura tvrdih metala [11]

2.2. Svojstva tvrdih metala

Kao što samo ime govori, jedno od najvažnijih svojstava tvrdih metala je njihova visoka tvrdoća koja u kombinaciji s odličnom žilavošću daje izrazito povoljna mehanička svojstva. Tvrdoća koja se može postići variranjem sastava kreće se u rasponu od 700 HV30 pa sve do 2200 HV30. Također, tvrdi metali sadrže visoku toplinsku i električnu vodljivost. Mehanička svojstva tvrdih metala ovise o vrsti i udjelu različitih karbida te sadržaju kobalta. Kao što prikazuje tablica 1 porastom udjela Co, mekanije i žilavije faze, smanjuje se modul elastičnosti, gustoća, tvrdoća i tlačna čvrstoća, ali raste žilavost i savojna čvrstoća. Slika 2 prikazuje utjecaj sadržaja kobalta i veličine WC zrna na tvrdoću tvrdog metala.

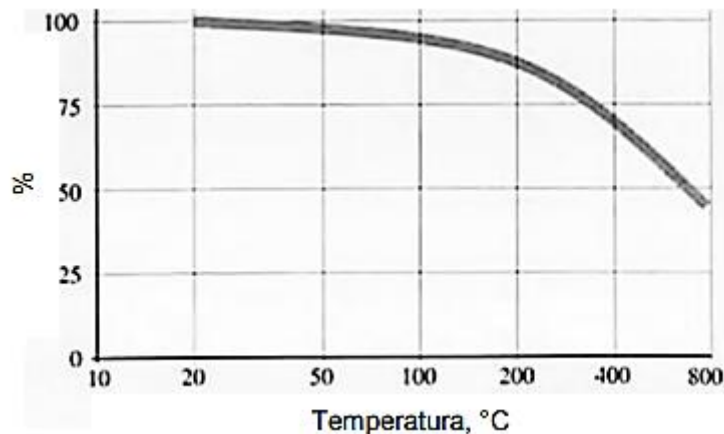
Tablica 1. Svojstva tvrdih metala u ovisnosti o sadržaju kobalta. [2]

Sadržaj kobalta %	Gustoća g/cm ³	Tvrdoća HV	Savojna čvrstoća MPa	Tlačna čvrstoća MPa	Modul elastičnosti GPa
2,5	15,3	1780	1100	-	660
6,0	14,9	1550	1600	5300	620
9,0	14,6	1450	1850	4900	580
12,0	14,3	1300	2000	4400	570
15,0	13,9	1250	2200	4000	530
20,0	13,6	950	2400	3700	490
25,0	13,2	850	2500	3400	460



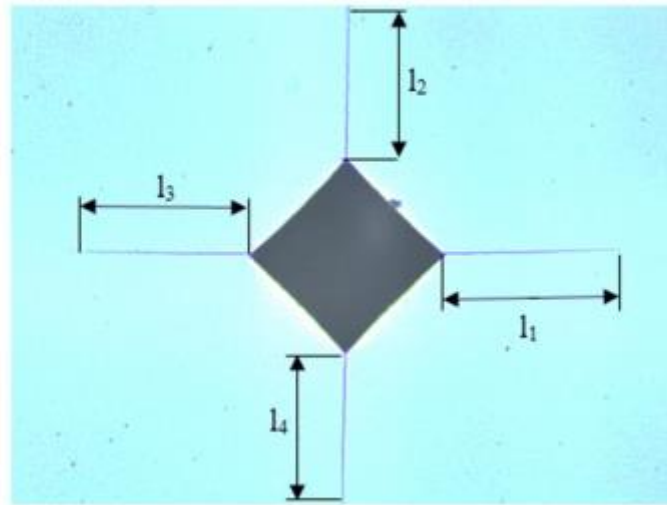
Slika 2. Utjecaj kobalta na tvrdoću za različite veličine WC zrna [2]

Vrijednost tvrdoće također ovisi o temperaturi kako se može vidjeti na slici 3. te je očito da tvrdoća opada porastom temperature.

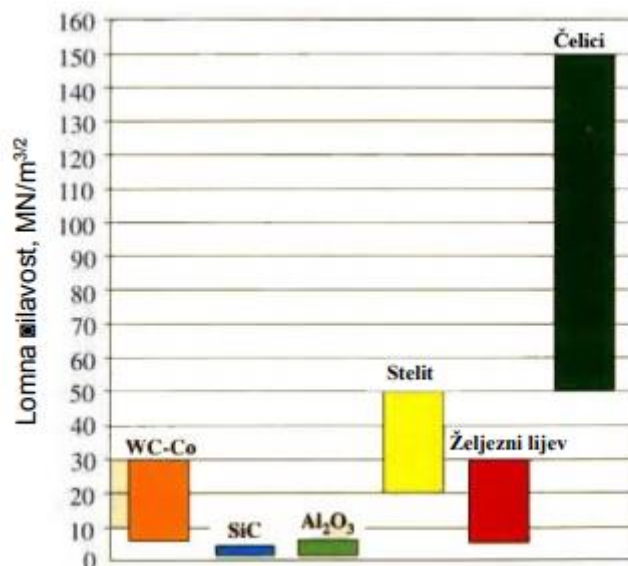


Slika 3. Utjecaj temperature na tvrdoću [2]

Lomna žilavost (K_{IC}) jedan je od najvažnijih parametara za primjenu alata i procjenu dugotrajnosti tvrdih metala. Za razliku od udarnog rada loma, vrijednost lomne žilavosti puno je teže procijeniti, posebice kod krhkih materijala te se mjerenje lomne žilavosti uglavnom provodi metodom po Palmqvistu (slika 4). Metoda se temelji na mjerenju duljine pukotina koje se šire iz vrhova otiska indentacije. [2] Slika 5 prikazuje usporedbu lomne žilavosti tvrdih metala s drugim tehničkim materijalima.

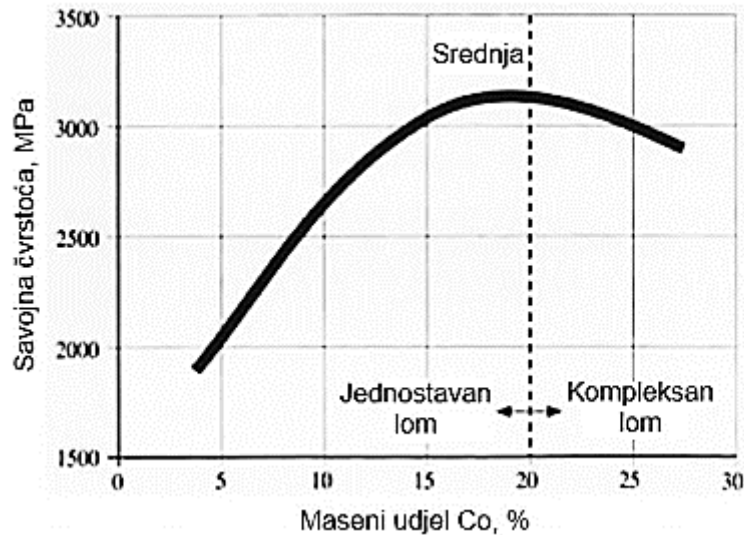


Slika 4. Metoda određivanja lomne žilavosti po Palmqvistu [2]

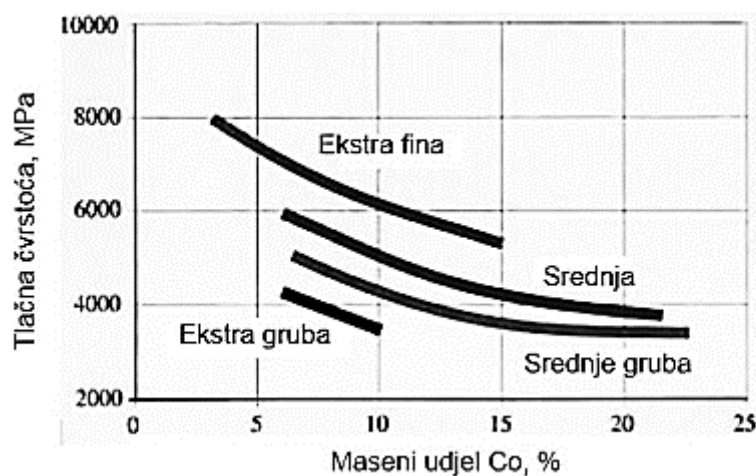


Slika 5. Usporedba lomne žilavosti tvrdog metala s drugim materijalima [2]

Kao što se vidi u tablici 1 savojna čvrstoća tvrdih metala raste porastom udjela kobalta te su najveći iznosi savojne čvrstoće zabilježeni kod metala s 15 do 20 % Co kako je vidljivo na slici 6. Porastom temperature savojna čvrstoća opada. Obrnuta situacija javlja se kod tlačne čvrstoće koja raste smanjenjem udjela kobalta, slika 7.



Slika 6. Ovisnost savojne čvrstoće o udjelu kobalta [2]



Slika 7. Tlačna čvrstoća u ovisnosti o sadržaju kobalta [2]

Veličina čestica volfram karbida je također jedan od parametara koji imaju velik utjecaj na mehanička svojstva tvrdih metala. Upravo zbog tog razloga moguće su razlike u mehaničkim svojstvima tvrdih metala koji imaju isti kemijski sastav tj. razlikuju se jedino u prosječnoj veličini volfram karbidnog zrna. Tvrdi metali koji imaju veću prosječnu veličinu karbidnih zrna imaju veću žilavost i manju tvrdoću.

Udjelom kobalta između 10 - 20 % te veličinom zrna volfram karbida u rasponu 1 – 5 μm , tvrdi metali će imati visoku čvrstoću i žilavost, zajedno s dobrom otpornošću na trošenje. Ukoliko je udio kobalta u tvrdom metalu između 3 i 15 %, a veličina WC zrna manja od 1 μm tvrdi metal će imati izrazito visoku tvrdoću i tlačnu čvrstoću te izrazito visoku otpornost na trošenje. Također, postoji mogućnost da tvrdi metal sadrži zrna volfram karbida manja od 0,5 μm što će dovesti do jako dobre kombinacije tvrdoće, čvrstoće, žilavosti i otpornosti na trošenje. Da bi se postigla mala veličina zrna dodaju se inhibitori rasta zrna kao što su VC ili Cr_3C_2 koji koče porast zrna tijekom sinetriranja i time pozitivno djeluju na tvrdoću tvrdih metala. Uz inhibitore, postoje i neki karbidi kao što su: TiC, TaC, NbC koji također povećavaju tvrdoću. [17]

Neka od ostalih svojstava tvrdih metala su: [2]

- visoka temperatura taljenja;
- otpornost na abraziju i trošenje;
- visoki modul elastičnosti;
- dobra otpornost na koroziju;
- visoka čvrstoća na povišenim temperaturama;
- visoka tlačna čvrstoća.

2.3. Vrste tvrdih metala

Tvrđi metali se dijele prema komponentama od kojih su napravljeni te se razlikuju dvije vrste: klasični i specijalni tvrdi metali. Klasični tvrdi metali se mogu podijeliti u skupine:

- tvrdi metali na bazi WC-Co;
- tvrdi metali na bazi WC-TiC-Co;
- tvrdi metali na bazi WC-TiC-Ta(Nb)C-Co,

dok se specijalni tvrdi metali dijele u sljedeće skupine:

- tvrdi metali na bazi WC- Cr_3C_2 -Ni;
- tvrdi metali na bazi WC-TiC-Ni-Mo.

Specijalni tvrdi metali imaju izrazito visoku otpornost na koroziju te se iz tog razloga koriste u uvjetima gdje je potrebna odlična kemijska postojanost kao što je npr. industrija za preradu

hrane. Kako izrazito veliki udio danas proizvedenih komercijalnih tvrdih metala pripada skupini klasičnih tvrdih metala na bazi WC – Co daljnja razmatranja odnosit će se na ovu skupinu metala. Prednost kobalta pred drugima materijalima je, prije svega, mogućnost oblikovanja prilikom procesa mljevenja i miješanja te veća topivost WC na temperaturama sinteriranja. [8]

2.4. Primjena tvrdih metala

Tvrđi metali koriste se u širokom području primjene te razvojem tehnologija i korištenjem prahova sve manje veličine zrna, područje njihove primjene se neprestano širi. Prvenstveno zbog visoke tvrdoće te dobrih mehaničkih svojstava, upotrebljavaju se u različitim postupcima obradbe metala, plastike, drva i kamena.

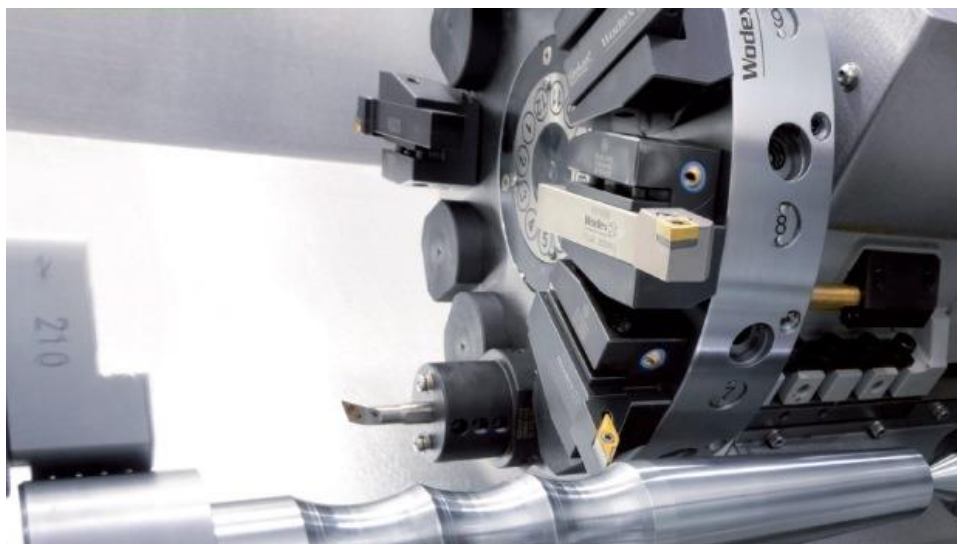
Najveći udio tvrdih metala danas se koristi za izradu alata za odvajanje čestica iz razloga visoke tvrdoće i otpornosti na trošenje. Prema obrađivanom materijalu tvrdi se metali dijele u tri skupine [18]:

- tvrdi metali grupe **K** (90% WC, 0...4% TiC ili TaC, ostalo kobalt) prikladni za obradu materijala s kratkom strugotinom;
- tvrdi metali grupe **M** za obradu svih materijala (80...85% WC i do 10% TiC ili TaC, ostalo kobalt), a kod obrade čelika upotrebljavaju se do srednjih brzina obrade;
- tvrdi metali grupe **P** imaju do 43% TiC i TaC. Prikladni su za obradu metala, pri čemu obično nastaje kontinuirana strugotina.

Gotovo 67% svjetske proizvodnje tvrdih metala otpada na proizvodnju alata za obradu metala, oko 13 % na alate za rudarstvo, bušenje nafte i tunelogradnju, 11 % na alate za obradu drva te 9% na građevinarstvo. [8]

Ostali primjeri primjene tvrdih metala: [6]

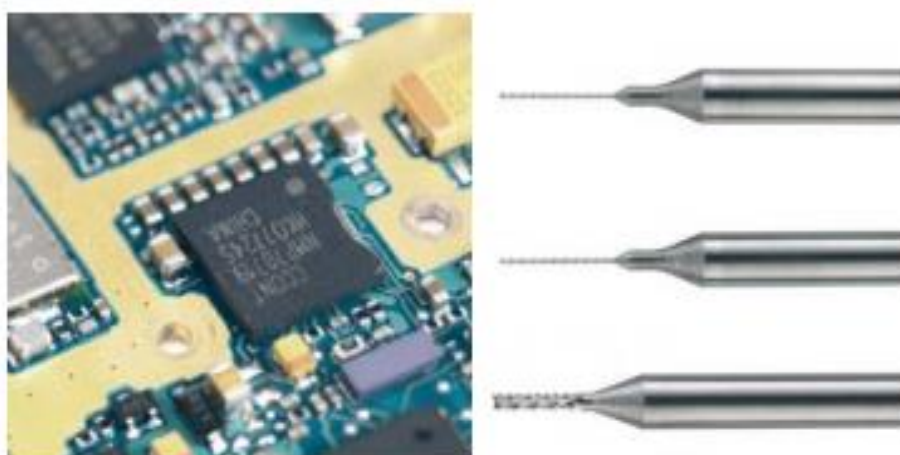
- alati za obradu skidanjem strugotine (slika 8);
- alati za obradu stijena i kamena (slika 9);
- mikroalati (mikrosvrđlo) (slika 10).



Slika 8. Alat za obradu odvajanjem čestica [19]



Slika 9. Alati za obradu stijena i kamena [20]



Slika 10. Mikrosvrkla za obradu matičnih ploča [22]

Područje primjene tvrdih metala s obzirom na mikrostrukturu i sadržaj kobalta te veličinu WC zrna sažeto je prikazano tablicom 2.

Tablica 2. Područja primjene tvrdih metala [8]

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

3. Metalurgija praha

Metalurgija praha ili praškasta metalurgija (eng. *Powder Metallurgy*, skraćeno PM) je tehnologija proizvodnje gotovih dijelova zagrijavanjem prethodno kompaktiranog praha na visoku temperaturu. Sjedinjavanjem čestica jednog ili više različitih prahova nastaju čvrsti proizvodi (metalni, keramički, kompozitni) kod kojih nakon proizvodnje najčešće nije potrebna naknadna obrada.

3.1. Povijesni razvoj metalurgije praha

Povijest tehnologija izrade i oblikovanja različitih vrsta materijala potječe od dalekih civilizacija. Od kada postoji ljudska rasa, čovjek je uvijek težio nečemu boljem, nečemu što će mu olakšati rad, a samim time i život. Upravo je zato izbor materijala i tehnološkog postupka proizvodnje od izuzetne važnosti za kvalitetu samog alata tj. proizvoda. Način oblikovanja metalnih predmeta metalurgijom praha iz praškastih materijala bez taljenja potječe još od davnih civilizacija. Egipćani su izrađivali implantate od željeza dok su Grci izrađivali različite druge željezne predmete. Svi ovi predmeti proizvodili su se redukcijom oksida, bez taljenja.

Izrazito važno razdoblje za metalurgiju praha dogodilo se početkom 19. stoljeća kada je došlo do otkrića platine za koju su zaslužni Wollaston i Sabolevskiy što je zapravo i dovelo do proizvodnje žarulja s volframovom niti. Nešto kasnije javila se potreba za dvama proizvodima metalurgije praha koja će postati temelj budućeg razvoja ovog tehnološkog postupka. Prvi je proizvod tvrdi metal otporan na trošenje koji se sastoji od volfram karbida i kobalta (15% Co) te je svoju najširu primjenu našao u obradi metala. Drugi proizvod je porozna bronca za samo – podmazujuće ležajeve koja sadrži 90 % bakra i 10 % kositra. [4]

Tablica 3 sadrži pregled povijesnog razvoja praškaste metalurgije prema najznačajnijim otkrićima u pojedinim razdobljima.

Tablica 3. Povijesni razvoj metalurgije praha [4]

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

3.2. Primjena metalurgije praha

Razlozi primjene metalurgije praha jesu sljedeći:

- oblikovanje metala visokog tališta koje je vrlo teško lijevati, a često su i krhki u lijevanom stanju;
- proizvodnja kompozitnih materijala koji se sastoje od dva ili više metala koji su međusobno netopivi u čvrstom ili tekućem stanju ili mješavine metala s nemetalnim materijalima;
- proizvodnja konstrukcijskih dijelova s jednakim ili čak boljim mehaničkim svojstvima od dijelova jednakog kemijskog sastava dobivenih valjanjem ili kovanjem;
- oblikovanje poroznih materijala kontroliranog stupnja poroznosti koji služe za neku specifičnu namjenu;
- proizvodnja dijelova gotovog oblika bez potrebe za naknadnom mehaničkom obradom;
- postizanje jednolične vrlo sitnozrnate mikrostrukture;
- proizvodnja dijelova poboljšanih magnetskih svojstava.

Metalurgija praha sastoji se od pet operacija (slika 11): proizvodnja praha, miješanje/mljevenje, kompaktiranje, sinteriranje, završna obrada (ako je potrebno).



Slika 11. Tijek operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha [4]

3.3. Proizvodnja praha

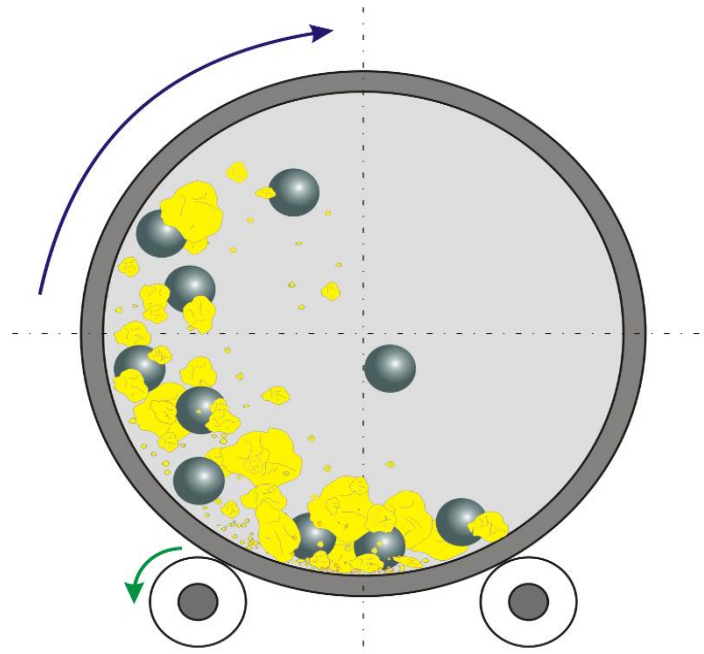
Proizvodnja prahova je izrazito važna operacija u postupku metalurgije praha jer će upravo kvaliteta praha u velikoj mjeri utjecati na kvalitetu samog proizvoda. Najčešći način proizvodnje praha je postupak fizikalne atomizacije gdje dolazi do raspršivanja rastaljenog metala u sitne kapi pod djelovanjem struje fluida. Najveća prednost ovog postupka je mogućnost dobivanja prahova metala visoke čistoće izravno iz taline. Postoji više vrsta atomizacije, a najčešći su plinska, vodena i centrifugalna atomizacija. Osim postupkom atomizacije, prah se može proizvesti mehaničkim, elektrolitičkim i kemijskim putem kako se vidi iz tablice 4.

Tablica 4. Postupci proizvodnje praha [4]

Postupak	Prah	Veličina čestica, μm	Primjena
Mehanički	Mn, Mg, Cr, Sb, Bi, Co, Be; Fe, Ti, Zr, Hf, U, Th; WC, TiC, TaC, Co; Ta, Nb, Fe-Al, Fe-Al-Ti, Ni-Al, Ni-Ti, Fe-Cr, Fe-Si; Ni-Fe, Ag, Ag-Sn; superlegure	0,5 - 400	Dijelovi strojeva iz sinteriranog čelika, dijelovi za kemijsku industriju; u nuklearnoj tehnici, porozni ležajevi, tvrdi metali, teškotaljivi metali, sinter magneti, laki metali, amalgami...
Elektrolitički	Fe, Cu, Sn, Pb; Ta, Nb, Ti, Th, Zr, V	0,1 - 30	Kemijska industrija, nuklearna tehnika, porozni materijali, visokovakuumski materijali, sinterirani nosači, sinterirani čelik
Kemijski	Zn, MoO ₃ ; Ni, Fe, Mo, W; Co, Cu; Ag, Au, Pt, Sn; Ta, Nb, Ti, Th, U, Zr, V, Hf, tvrdi metal	0,1 - 50	U nuklearnoj tehnici, bimetali, vakuumski materijali, sinter magneti, čisti metali, kontaktni materijali, u kemijskoj industriji, porozni ležajevi, obojeni metali, kompoziti...
Atomizacija	Fe, Cu, Al, Ni, Ag, Ti, Sn, Zn, Bi, Cd, Au Bronca, mesing, predlegirani i legirani prahovi	10 - 500	Sinter magneti, laki metali, porozni materijali, amalgami, elektromaterijali, sinterirani čelik, nuklearna tehnika, obojeni metali...

3.4. Mljevenje i miješanje

Nakon proizvodnje praha slijedi operacija mljevenja i miješanja osnovnog materijala i matrice uz dodatak određenih aditiva. Miješanjem se zapravo postiže homogenizacija prahova različitih kemijskih sastava, a može biti mokro i suho. Mljevenjem dolazi do mehaničkog oblikovanja čestica praha i njihova usitnjavanja. Postoji više vrsta mljevenja: valjanjem, kuglično i udarno mljevenje. Najčešće se kuglice za mljevenje izrađuju upravo od tvrdog metala, ali također i od keramike i nehrđajućeg čelika. Na slici 12. se nalazi prikaz rada jednog kugličnog mlina. [2]



Slika 12. Prikaz rada kugličnog mlina [2]

3.5. Kompaktiranje

Kompaktiranje je postupak spajanja čestica praha u željeni oblik koji ima dovoljnu čvrstoću za daljnje rukovanje. Razlikuje se prema temperaturi (toplo i hladno), smjeru pritiska (jednoosno, dvoosno, izostatičko), postizivoj gustoći otpreska (konvencionalni postupci, postupci za teorijske gustoće). Pri postupku kompaktiranja izrazito je bitna konstrukcija kalupa koja će rezultirati željenom čvrstoćom sirovca, kao i točnošću dimenzija. Jedan od najvećih problema prilikom kompaktiranja je nehomogena raspodjela gustoće materijala što može dovesti do razlike u dimenzijama gotovog dijela, pojave zaostalih naprezanja i pucanja proizvoda nakon sinteriranja. Postupci kompaktiranja su [4]:

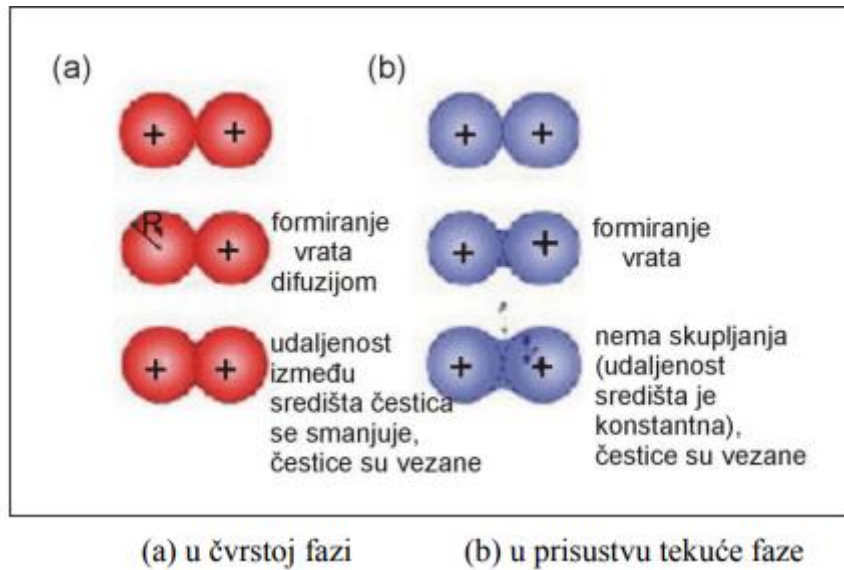
- hladno prešanje;
- hladno izostatičko prešanje;
- injekcijsko prešanje;
- valjanje;
- ekstrudiranje;
- kovanje praha;
- vruće prešanje;
- vruće izostatičko prešanje.

Glavni zadaci kompaktiranja prahova su [4]:

- konsolidirati prah u željeni oblik;
- omogućiti željene konačne dimenzije uzimajući u obzir promjene dimenzija koje se javljaju sinteriranjem;
- omogućiti željeni stupanj i vrstu poroznosti;
- omogućiti odgovarajuću čvrstoću komada.

3.6. Sinteriranje

Sinteriranje se temelji na okrupnjavanju sitnozrnatog materijala zagrijavanjem na temperaturu ispod temperature taljenja glavnog konstituenta čime se dobivaju čvrsti aglomerati tj. proizvodi. Osnovni cilj sinteriranja je povezivanje kompaktiranih čestica praha čvrstim metalnim vezama. Postoje dva različita mehanizma sinteriranja: sinteriranje u čvrstom stanju i sinteriranje u rastaljenoj fazi, slika 13. Kod sinteriranja u čvrstoj fazi na temperaturi sinteriranja obradak je u potpunosti u čvrstom stanju. Osnovna razlika ovih dviju vrsta je u tome što se kod sinteriranja u čvrstoj fazi javljaju male promjene volumena i dimenzija te dobra kontrola tolerancija, dok s druge strane kod sinteriranja u tekućoj fazi nastupaju velike promjene volumena i dimenzija te slabija kontrola tolerancija. Kod čelika se uglavnom koristi sinteriranje u čvrstoj fazi dok se kod tvrdih metala najčešće koristi sinteriranje u tekućoj fazi. [4]



Slika 13. Mehanizam sinteriranja [4]

Osnovni parametri sinteriranja su: [2]

- temperatura;
- vrijeme;
- atmosfera u peći (sinteriranje na zraku, vakuumsko sinteriranje, reakcijsko sinteriranje u različitim plinskim atmosferama);
- brzina zagrijavanja/hlađenja;
- prisutnost nečistoća.

3.7. Prednosti i nedostaci metalurgije praha

Metalurgija praha se danas koristi u vrlo širokom području primjene, posebno za proizvodnju visoko kvalitetnih dijelova. Može se koristiti za izradu jednostavnih, ali i vrlo složenih obradaka željenog stupnja poroznosti. Također metalurgija praha omogućuje razvoj materijala novih mikrostruktura te izrazito veliku točnost dimenzija gotovih proizvoda. Glavni nedostaci postupka su izrazito visoka cijena polaznih prahova, visoki troškovi proizvodnje te otežano rukovanje prahovima. Područje s najvećom primjenom postupka metalurgije praha je automobilska industrija (slika 14), a također se sve više koristi i u vojnoj, zrakoplovnoj i informatičkoj industriji.



Slika 14. Primjena metalurgije praha u automobilskoj industriji [13]

Ostale prednosti metalurgije praha jesu sljedeće: [4]

- homogena mikrostruktura;
- izotropna svojstva;
- produljen vijek trajanja proizvoda;
- poboljšana tehnološka svojstva;
- poboljšana mehanička svojstva;
- postizanje teorijske gustoće,

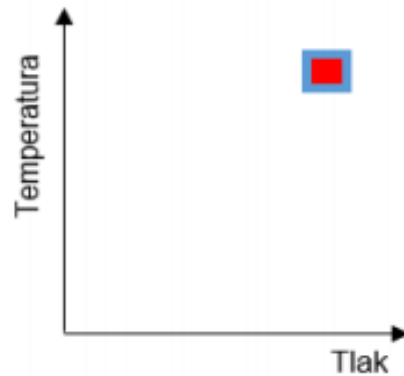
dok su nedostaci:

- poteškoće pri postizanju i održavanju visokog tlaka i temperature istovremeno;
- ponekad je potrebna naknadna obrada gotovog komada;
- visoki troškovi opreme i održavanja.

3.8. Postupci metalurgije praha

Metalurgija praha se uglavnom dijeli na konvencionalne postupke te postupke kojima se postižu teorijske gustoće (eng. *full density processes*). Osnovna razlika između ova dva postupka je ta što se kod konvencionalnih postupaka kompaktiranje i sinteriranje provodi kroz zasebne faze

dok se kod postupaka kojima se postižu teorijske gustoće kompaktiranje i sinteriranje provodi u jednoj fazi primjenom visoke temperature i tlaka, slika 15.



Slika 15. Parametri postupka za postizanje teorijske gustoće [2]

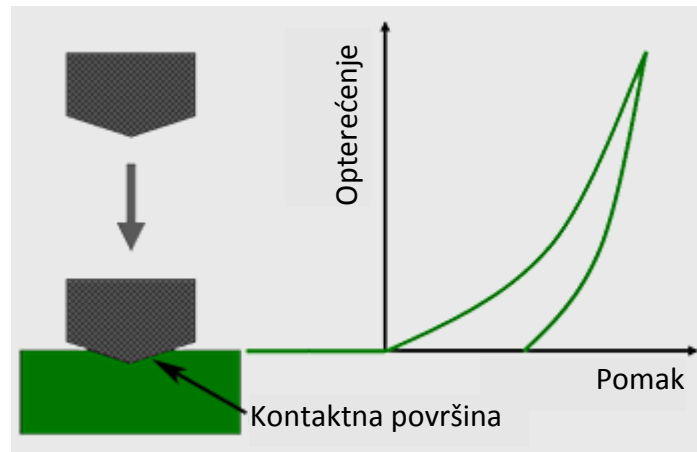
Osnovna prednost postupaka teorijske gustoće je eliminacija poroziteta i postizanje mehaničkih svojstava istovjetnih ili boljih od gnječenih i ljevanjih izvedbi.

Postupci kojima se postižu teorijske gustoće: [4]

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

4. Nanoindentacija

Nanoindentacija (slika 16) je relativno nova metoda za određivanje mehaničkih svojstava, posebno na manjim skalama. Razvijena je tijekom posljednja dva desetljeća te se temelji na mjerenju opterećenja prilikom utiskivanja i dubine očitavanja otiska.



Slika 16. Nanoindentacija [24]

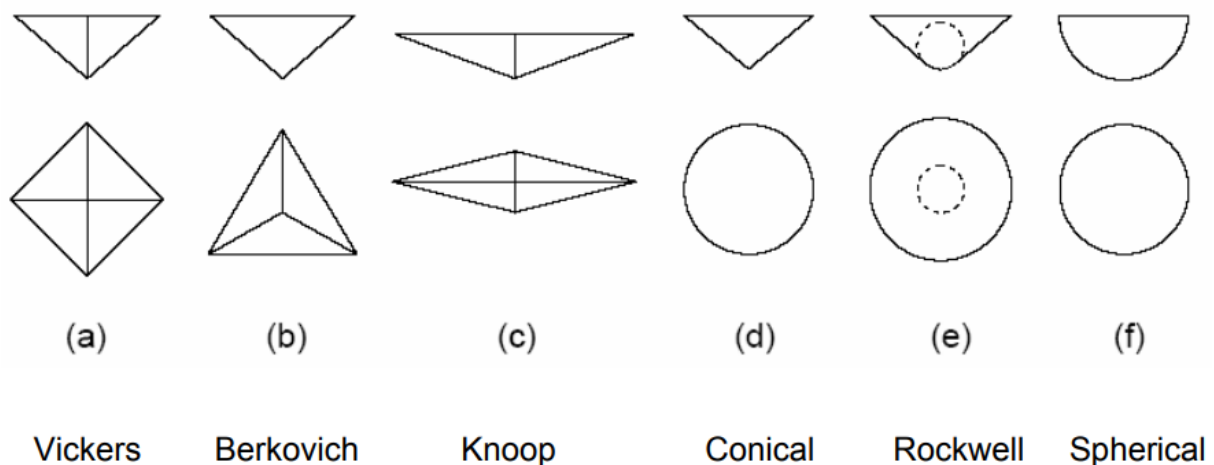
Prve analize krivulja opterećenja i rasterećenja provodili su Fröhlich, Grau i Grellman još 1977. te su donosili zaključke o svojstvima površinskih slojeva uzoraka. Također veliki napredak u metodi nanoindentacije ostvarili su Doerner i Nix koji su prilagodili uređaje za utiskivanje na način da su ostvarili sile opterećenja u mili njutnima. Konačno rješenje problema postavili su Oliver i Pharr u svom radu iz 1992. godine [5] pri čemu je metoda nanoindentacije doživjela pravi razvoj na području određivanja tvrdoće i drugih mehaničkih svojstava. [23]

Metoda nanoindentacije provodi se instrumentima izrazito visoke rezolucije koji kontinuirano prate opterećenje i pomak indentora te se na taj način dobivaju podaci o tvrdoći H i modulu elastičnosti E . Također se mogu dobiti i mnoga druga svojstva za gotovo svaki materijal. Nanoindentacija se provodi pomoću elektronskog mikroskopa preko kojeg se locira ispitivano područje te se mjeri veličina otiska.

U početku se metoda provodila pomoću SEM uređaja (engl. *scanning electron microscope*) gdje je kao indentor poslužila žica od volframa, a dubina se određivala interferometrijskom

metodom gdje se pratio pomak držača indentora. Kasnije su optički uređaji zamijenjeni elektroničkim komponentama te se na taj način povećala kvaliteta izlaznih podataka.

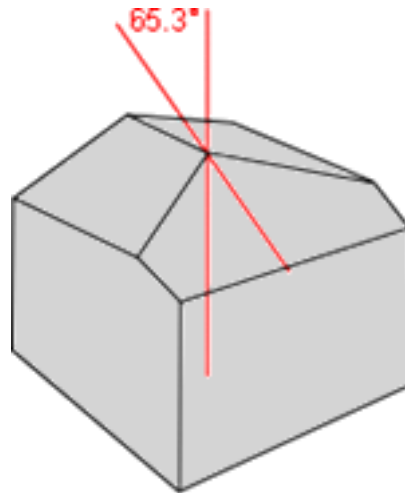
Ispitivanje se provodi utiskivanjem trostrane piramide poznatog oblika i geometrije (Berkovich indentor) u materijal koji se ispituje te se mjeri ovisnost sile i dubine utiskivanja. Podaci se najčešće dobivaju iz punog ciklusa opterećenja, odnosno iz jednog utiskivanja indentora u materijal tj. opterećenja i rasterećenja. Slika 17. prikazuje različite oblike indentora koji mogu poslužiti za određivanje nanotvrdoće.



Slika 17. Shematski prikaz oblika indentora [15]

4.1. Berkovich indentor

Berkovich indentor predstavlja trostranu piramidu koja se koristi u metodama nanoindentacije. Njegova geometrija temelji se na kutu od $65,27^\circ$ između centralne linije i stranica piramide (slika 18). Ovaj tip indentora je izrazito pogodan za nanoindentacijska mjerenja iz razloga što tri stranice piramide omogućuju puno oštiri vrh nego četverostrana Vickersova piramida. Također trostrana piramida omogućuje puno bolju i precizniju kontrolu procesa nanoispitivanja. Pogodan je za mjerenje vrlo tankih filmova, prevlaka i polimera. Osnovne prednosti su oštar i dobro definiran tip geometrije, dobro definirana plastična deformacija na površini te je izrazito pogodan za mjerenje modula elastičnosti i tvrdoće. Osnovni nedostatak je taj što elastično plastična promjena nije „čisto“ prikazana. [15]



Slika 18. Berkovich indentor [14]

4.2. Vickers indentor

Vickers indentor predstavlja četverostranu piramidu s vršnim kutom od 136° između nasuprotnih stranica piramide.

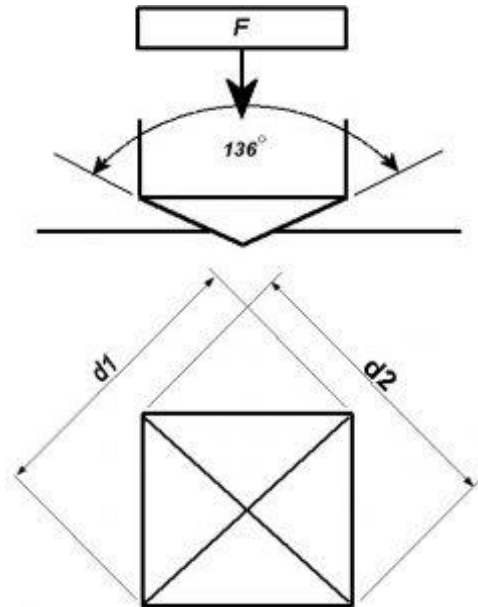
Vickersovom metodom moguće je mjeriti tvrdoću i najtvrdih materijala iz razloga što je indentor napravljen od dijamanta. Vickersova tvrdoća nije ovisna o primijenjenoj sili opterećenja. Ovom metodom moguće je, primjenom izrazito malih sila, mjeriti tvrdoću vrlo tankih uzoraka. Otisak četverostrane piramide na uzorku je kvadratnog oblika koji može biti nepravilan uslijed nehomogenosti materijala te se iz tog razloga mjere obje dijagonale (d_1 i d_2) otiska i u proračun uzima srednja vrijednost dijagonale d (slika 19).

$$HV = \frac{F}{A} \quad (1)$$

$$A = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (2)$$

gdje je A površina otiska četverostrane dijamantne piramide (mm^2), a F tlačna sila utiskivanja (N).

Glavni nedostatak Vickersove metode je potreba za finim brušenjem i poliranjem samog uzorka te je potreban mjerni mikroskop za mjerenje veličine uzorka.



Slika 19. Geometrija Vickersovog indentora i otisak u materijalu [16]

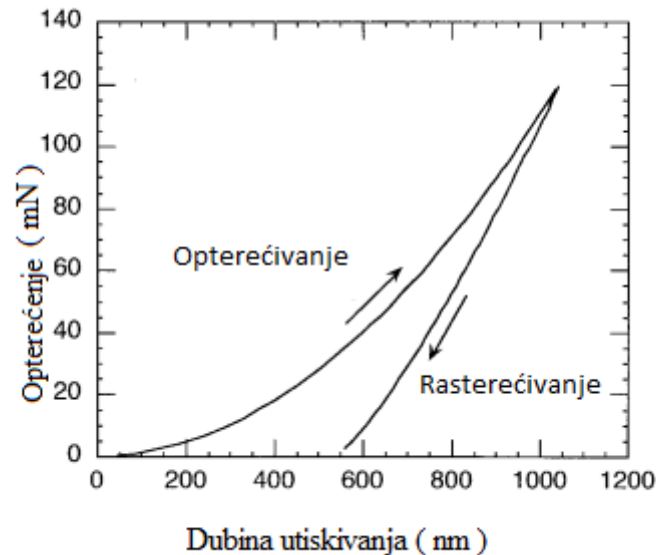
4.3. Metoda nanoindentacije po Pharru [5]

Pharrova metoda nanoindentacije temelji se na objašnjenju složenosti elastičnih i plastičnih procesa deformacije koji se javljaju tijekom postupka utiskivanja. Da bi se dobili precizni rezultati mehaničkih svojstava potrebno je vrlo detaljno poznavati podatke koji se mogu iščitati iz krivulja opterećenje/rasterećenje.

Mnoge metode za mjerenje mehaničkih svojstava nanoindentacijom temelje se na empirijskim istraživanjima koja nemaju čvrste teorijske podloge iz razloga nejednolikosti naprezanja i deformacija u blizini kontakta.

Pharrova metoda utiskivanja izrazito je bitna iz razloga eksperimentalnog objašnjenja matematičkog oblika krivulja opterećenja i rasterećenja tijekom utiskivanja piramidalnog ili stožastog indentora.

Na slici 20 prikazane su osnovne krivulje koje se dobiju tijekom utiskivanja Berkovicheve dijamantne trostrane piramide u ispitni uzorak (krivulja opterećenja i krivulja rasterećenja).



Slika 20. Krivulje opterećenja i rasterećenja [5]

Pokusima je dokazano da se krivulja opterećenja prilikom utiskivanja Berkovicheve piramide može prikazati izrazom:

$$P = \beta \cdot h^2 , \quad (3)$$

gdje je P opterećenje, h je izmjerena dubina utiskivanja, β je konstanta povezana s elastičnim i plastičnim karakteristikama materijala.

Ponekad može doći do djelomičnog „udaljavanja“ od jednadžbe (3) zbog male dubine utiskivanja i zaobljenja vrha indentora što stvara određene geometrijske probleme. Za veće dubine utiskivanja jednadžba uvijek dobro opisuje ovisnost između opterećenja i dubine utiskivanja. Jednadžba (3) ne vrijedi za krivulju rasterećenja već je pokusima dokazano da je ona definirana izrazom :

$$P = \alpha (h - h_f)^m , \quad (4)$$

gdje je h_f konačan pomak nakon potpunog rasterećenja, α i m su konstante materijala.

Vrijednosti konstanti α i m navedene su u tablici 5 zajedno s pripadajućim koeficijentom korelacije.

Tablica 5. Vrijednosti konstanta α i m [5]

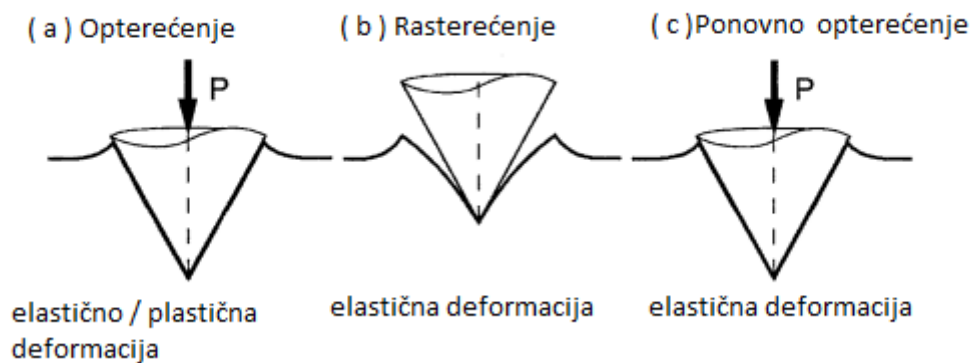
Materijal	α (mN/nm^m)	m	Koeficijent korelacije, R
aluminij	0,2650	1,38	0,999938
kalcijev karbonat	0,0279	1,37	0,999997
safir	0,0435	1,47	0,999998
silicijev dioksid	0,0500	1,25	0,999997
volfram	0,1410	1,51	0,999986

4.4. Utjecaj indentora na osnovni materijal

Utiskivanjem stožastog indentora, koji ima isti omjer površine i dubine utiskivanja kao trostrana piramida, u ispitivanom materijalu dolazi do elastične i plastične deformacije i nastaje otisak oblika indentora, slika 21a).

Djelovanjem prvog rasterećenja dolazi do elastičnog oporavka te otisak više nema u potpunosti oblik indentora već ima određeni „zavoј“, slika 21b). Za materijale koji imaju velik omjer E/H , kao što su meki metali, taj „zavoј“ je vrlo mali tj. može se zanemariti. Kod tvrdih materijala kao što su tvrdi metali i keramike (veliki omjer E/H) ovaj „zavoј“ je jako izražen. Proces rasterećenja mora biti prikazan kao kontinuirano smanjenje kontaktne površine kako se vrh indentora udaljava od površine uzorka.

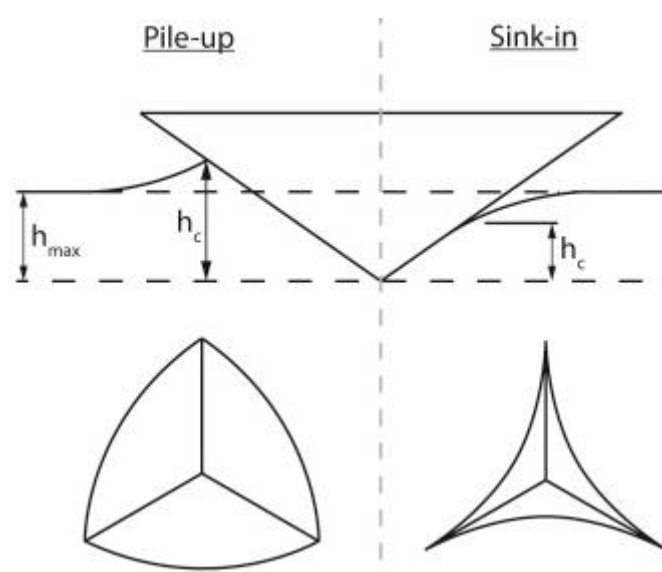
Kod ponovnog opterećenja, slika 21c) vidljivo je da elastična deformacija nastupa s kontinuiranim povećanjem kontaktne površine sve dok potpuni kontakt između indentora i uzorka ne bude uspostavljen kod maksimalnog opterećenja. [5]



Slika 21. Utjecaj indentora na uzorak [5]

4.5. Efekti potonuća i uzdignuća (sink – in i pile – up efekti)

Efekt uzdignuća, odnosno „pile – up“ efekt (slika 22), može se javiti tijekom utiskivanja indentora silom koja je prevelika te otisak u materijalu više nije piramidalnog oblika već poprima eliptični oblik. Vrlo često se javlja kod materijala koji su očvrsnuti hladnom deformacijom. S druge strane uslijed utiskivanja indentora silom koja je premala javlja se efekt potonuća, odnosno „sink – in“ efekt (slika 22). Otisak u materijalu je konkavnog oblika te se vrlo često javlja kod materijala s malom gustoćom. Problem koji se javlja usred djelovanja navedenih efekata je otežavanje očitavanja točne dubine utiskivanja što dovodi do pogrešnog očitavanja kontaktne površine. [7]



Slika 22. Efekti potonuća i uzdignuća [7]

5. Eksperimentalni dio rada

Postupak nanoindentacije tj. mjerenje mikro tvrdoće i modula elastičnosti, provedeno je na uređaju Shimadzu DUH 211 S (slika 23), koji je smješten u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.



Slika 23. Tvrdomjer Shimadzu DUH 211 S

Postupak mjerenja ultra-mikro tvrdoće provodio se na trima uzorcima nanostrukturiranog tvrdog metala sustava WC – Co, slika 24. Uzorci su sadržavali različit sadržaj kobalta i to redom kako sljedeći: 5, 10 i 15 %Co. Prije početka ispitivanja potrebno je očistiti površinu uzorka iz razloga što svaka nečistoća koja se nalazi na uzorku može utjecati na rezultate ispitivanja. Čišćenje je provedeno etilnim alkoholom kojim su uklonjene nečistoće i zatim su uzorci obrisani tkaninom. Ispitivanje ultra-mikro tvrdoće se temelji na procesu opterećenja i rasterećenja pri čemu se prati sila te dubina utiskivanja indentora. Prije samog mjerenja potrebno je namjestiti početne parametre ispitivanja. Na svakom uzorku provedeno je 15 mjerenja tvrdoće i modula elastičnosti.



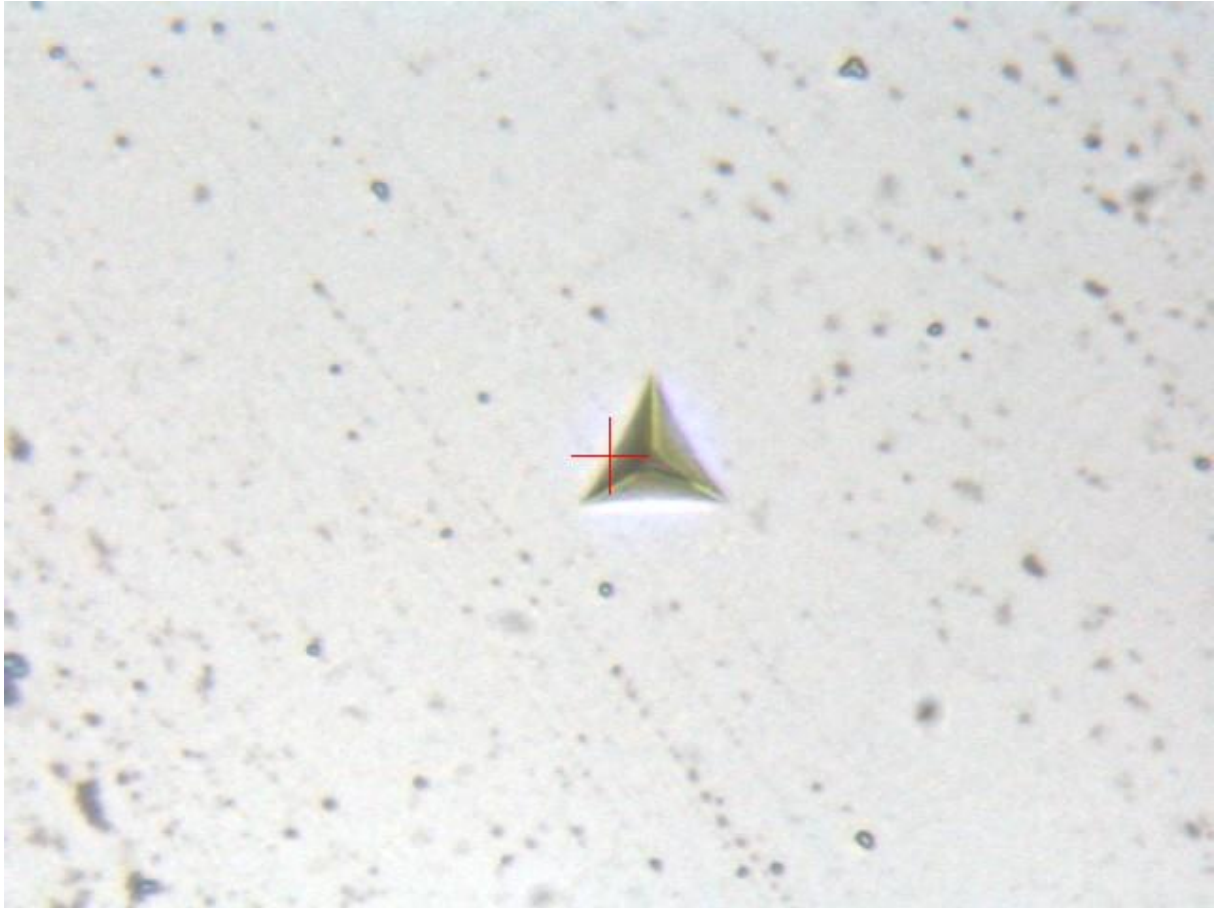
Slika 24. Ispitivani uzorci tvrdog metala

Podaci koji se očitavaju na tvrdomjeru sažeto su prikazani u tablici 6.

Tablica 6. Ispitivane veličine kod mjerenja ultra-mikro tvrdoće

Oznaka veličine	Opis veličine
Fmax	Maksimalna sila ispitivanja
hmax	Maksimalna dubina utiskivanja
hp	Trajna dubina indentacije nakon što je uklonjena sila ispitivanja
hr	Točka presijecanja tangente na krivulju ispitivanja s osi dubine indentiranja
HM	Tvrdoća po Martensu
HMs	Tvrdoća po Martensu određena iz nagiba krivulje
Hit	Tvrdoća indentacije
Er	Modul elastičnosti
nit	Udio elastičnog rada indentacije
HV*	Tvrdoća po Vickersu preračunata iz veličine Hit

Slika 25 prikazuje otisak Berkovichevog indentora u obliku trostrane piramide na uzorku WC5Co s 5 %Co. Vidi se da nije došlo do efekta potonuća odnosno efekta uzdignuća što dovodi do zaključka da je izabrana valjana sila utiskivanja.

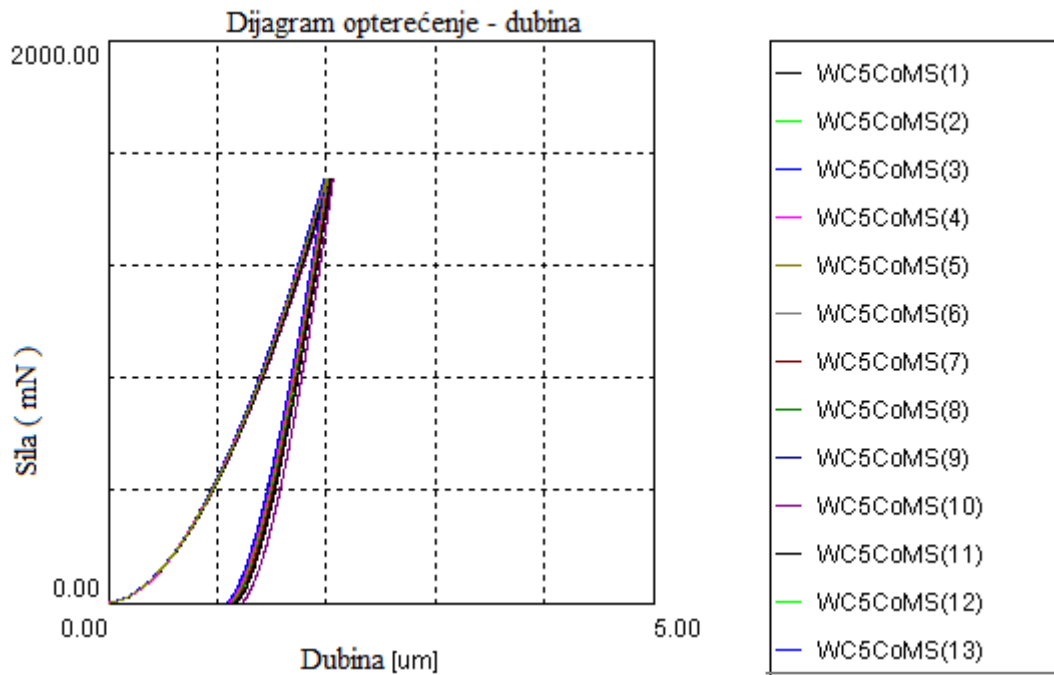


Slika 25. Otisak Berkovicheve piramide (WC5Co)

Nanindetacijom Berkovicheve piramide ispitivana je ovisnost između primijenjene sile i dubine indentora u procesu opterećenja odnosno rasterećenja, a dobiveni podaci prikazani su tablicom 7 na temelju kojih su konstruirane krivulje prikazane slikom 26.

Tablica 7. Podaci za konstruiranje dijagrama opterećenja i rasterećenja (WC5Co)

WC5Co - 1			
SEQ	Force[mN]	Depth[um]	HD(HMT115)
97	0	0	-----
106	8,3	0,1022	30010,5
113	25,7	0,2077	22517,672
123	50,5	0,3038	20713,174
136	82,8	0,4008	19503,908
153	124,8	0,5035	18635,131
173	174,3	0,6052	18008,98
196	231,1	0,7059	17547,012
222	295,7	0,8058	17229,666
250	365,1	0,9047	16874,109
281	441,7	1,0054	16533,363
314	523,7	1,1046	16240,006
349	610,5	1,2042	15928,438
386	702	1,3031	15642,503
426	801,2	1,4026	15408,029
468	905,3	1,503	15164,036
512	1014,3	1,6037	14920,852
558	1128,4	1,704	14704,212
605	1244,8	1,8044	14464,521
654	1366,3	1,9046	14250,933
705	1492,7	2,0054	14043,665
784	1506,11	2,0306	13819,62
865	1195,3	1,9053	12457,913
957	967,3	1,8056	11225,573
1043	753,9	1,7053	9809,203
1123	555,8	1,6047	8165,533
1195	377,2	1,5043	6307,246
1256	226,3	1,4043	4341,164
1305	104,9	1,304	2334,492
1345	22,7	1,2037	592,865



Slika 26. Dijagrami ispitivanja za uzorak WC5Co

Na samom dijagramu se vidi da povećanjem sile do određene maksimalne vrijednosti dolazi do povećavanja dubine utiskivanja te se zatim u procesu rasterećenja dubina smanjuje.

U tablici 8 nalaze se podaci ispitivanja za uzorak WC5Co s 5 %Co dobiveni na temelju 15 mjerenja. Za svaku veličinu izračunata je srednja vrijednost i standardna devijacija.

Tablica 8. Rezultati ispitivanja za uzorak WC5Co.

SEQ	Fmax [mN]	hmax [um]	hp [um]	hr [um]	HMT115 [N/mm2]	HMs [N/mm2]	Hit [N/mm2]	Er [N/mm2]	C:it [%]	nit [%]	HV*	Naziv uzorka
1	1506,11	2,0306	1,1528	1,4082	13819,62	11341,12	25703,12	3,50E+05	0,864	46,935	2374,968	WC5Co(1)
2	1504,04	2,0173	1,1414	1,4012	13983,37	11621,14	25953,29	3,58E+05	0,836	47,096	2398,084	WC5Co(2)
3	1503,83	2,0126	1,1449	1,394	14046,82	11650,87	26170,84	3,57E+05	0,807	47,076	2418,186	WC5Co(3)
4	1506,32	2,0165	1,141	1,3938	14015,62	11712,12	26184,93	3,55E+05	0,795	47,578	2419,487	WC5Co(4)
5	1503,83	2,0103	1,1402	1,3957	14079,39	11685,38	26146,58	3,61E+05	0,778	47,486	2415,944	WC5Co(5)
6	1503,83	2,0108	1,1372	1,3864	14072,35	12014,2	26378,7	3,55E+05	0,753	48,029	2437,392	WC5Co(6)
7	1506,32	2,0207	1,1423	1,391	13957,22	11947,51	26220	3,49E+05	0,756	47,951	2422,728	WC5Co(7)
8	1506,11	2,012	1,1266	1,3835	14076,28	11633,21	26482,93	3,53E+05	0,696	48,263	2447,022	WC5Co(8)
9	1506,32	1,9943	1,0974	1,3521	14329,66	11930,26	27475,66	3,52E+05	0,696	49,412	2538,751	WC5Co(9)
10	1506,11	2,0606	1,2137	1,4711	13420,27	11082,76	23996,7	3,60E+05	0,913	43,712	2217,295	WC5Co(10)
11	1506,11	2,0411	1,1444	1,4222	13677,8	11395,61	25278,53	3,49E+05	0,818	46,568	2335,736	WC5Co(11)
12	1505,7	2,0119	1,12	1,3748	14074,04	11689,59	26703,95	3,49E+05	0,698	48,764	2467,445	WC5Co(12)
13	1505,91	1,9936	1,0788	1,3463	14336,59	11897,84	27633,48	3,50E+05	0,673	50,132	2553,334	WC5Co(13)
14	1505,7	2,0092	1,091	1,3673	14111,68	11836,46	26922,61	3,47E+05	0,624	49,371	2487,649	WC5Co(14)
15	1505,7	2,0121	1,1235	1,3821	14071,81	11756,89	26512,85	3,52E+05	0,653	48,655	2449,787	WC5Co(15)
Prosjeak	1505,46	2,0169	1,133	1,3913	14004,83	11679,66	26250,94	3,53E+05	0,757	47,802	2425,587	
Std. Dev.	1,008	0,017	0,031	0,03	229,761	251,255	871,982	4243,384	0,083	1,526	80,571	
CV	0,067	0,837	2,765	2,132	1,641	2,151	3,322	1,202	10,982	3,193	3,322	

Vrijednost h_{max} predstavlja maksimalnu dubinu utiskivanja do koje dolazi uslijed maksimalne deformacije površine i deformacije indentora. S obzirom na kompleksnost samog postupka može se smatrati da je indentor posve krut bez mogućnosti deformacije te se zbog toga jedina deformacija događa na uzorku.

Izraz za kontaktnu dubinu utiskivanja glasi:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{F}{S} \quad (5)$$

gdje je:

h_c (μm) – kontaktna dubina utiskivanja;

h_{max} (μm) – maksimalna dubina utiskivanja;

F (N) - sila opterećenja;

S - kontaktna krutost.

Pri čemu je ε jednak:

$$\varepsilon = m \frac{h_s}{h_{max} - h_0} \quad (6)$$

gdje je:

ε – konstanta ovisna o geometriji indentora;

m – konstanta materijala;

h_s (μm) – dubina na koju se površina spušta na rubu kontakta;

h_{max} (μm) – maksimalna dubina utiskivanja;

h_0 (μm) – početna dubina utiskivanja.

U realnim situacijama gdje se indentor ne ponaša kao čisto kruta tvar potrebno je umjesto klasičnog modula elastičnosti promatrati reducirani modul elastičnosti (E_r) koji je prikazan sljedećom jdnadžbom:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \quad (7)$$

gdje je:

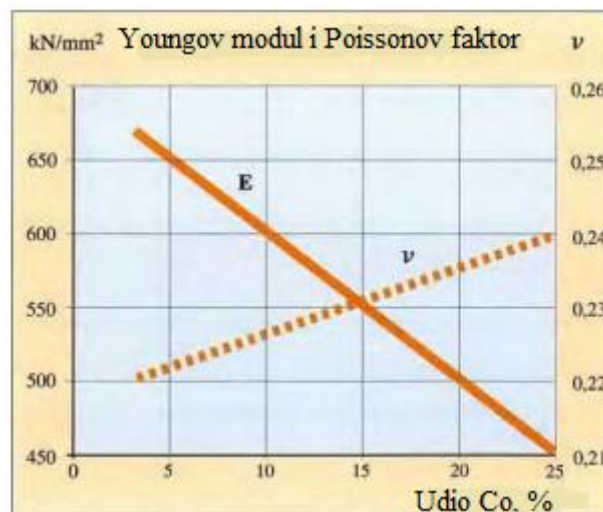
ν_i - poissonov omjer indentora,

ν_s - poissonov omjer uzorka (tvrđi metal),

E_i (N /mm²) –Youngov modul indentora,

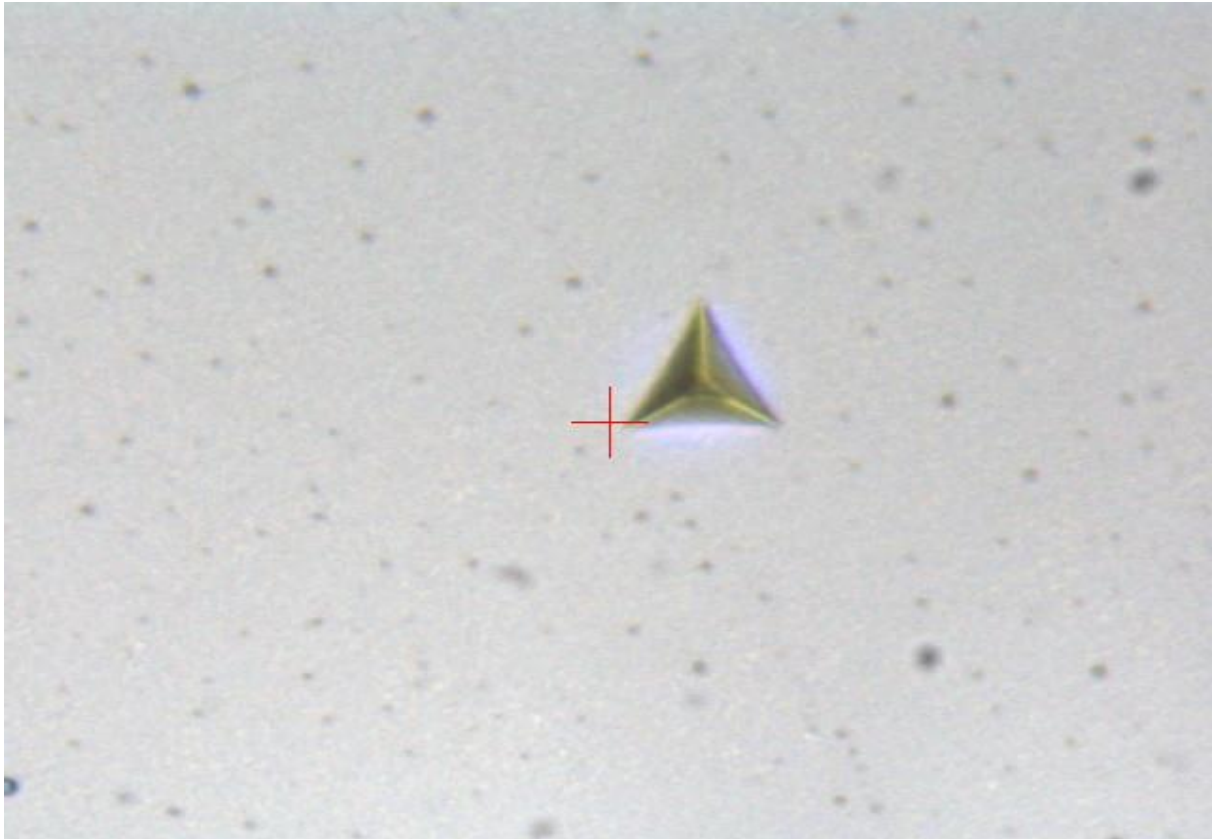
E_s , (N /mm²) – Youngov modul uzorka (tvrđi metal).

Modul elastičnosti tvrdog metala je u prosjeku 2 – 3 puta veći nego kod čelika. U tablici 8. prikazane su vrijednosti reduciranog modula elastičnosti (E_r) za petnaest ispitivanja napravljenih na prvom uzorku. Vrijednosti su manje od teoretskog modula elastičnosti te se koriste za dobivanje modula elastičnosti uzorka E_s . Poissonov koeficijent indentora iznosi $\nu_i = 0,075$ dok modul elastičnosti indentora iznosi 890 GPa. Poissonov koeficijent korišten u ispitivanju dobiven je iz dijagrama na slici 27 te iznosi $\nu_s = 0,221$. Uvrštavanjem u jednadžbu (7) dobivena vrijednost modula elastičnosti za prvi uzorak s 5 %Co iznosi $E_s = 554,422$ GPa. U izračun je uzeta prosječna vrijednost reduciranog modula elastičnosti za 15 mjerenja.



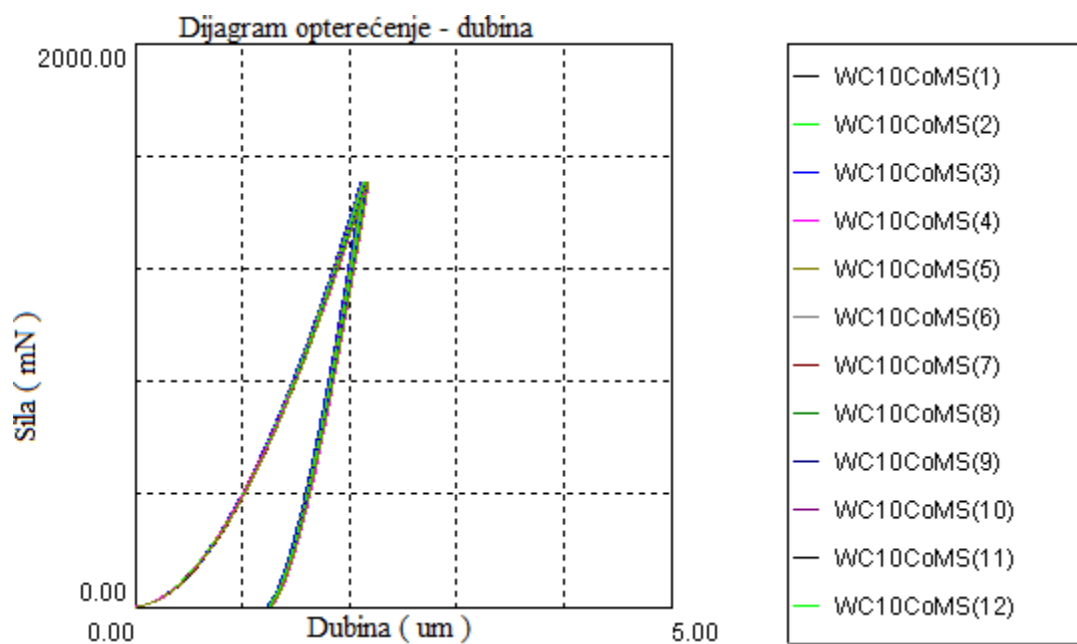
Slika 27. Vrijednosti E i ν u ovisnosti o udjelu Co [9]

Na slici 28 prikazan je otisak Berkovicheve trostrane piramide na uzorku WC10Co koji sadrži 10 %Co. Također je vidljivo da nije izražen efekt potonuća niti uzdignuća što ukazuje na pravilno odabranu vrijednost maksimalne sile.



Slika 28. Otisak indentora u uzorku WC10Co.

Tijekom nanoindentacije mjerena je ovisnost između sile i dubine indentora u procesu opterećenja odnosno rasterećenja te su dobivene krivulje prikazane slikom 29. Ovaj dijagram sadrži prikaz više krivulja koje se gotovo preklapaju što ukazuje na dobru ponovljivost rezultata ispitivanja. Kako i kod prvog uzorka i ovdje je napravljeno 15 mjerenja čiji su rezultati prikazani tablicom 9.



Slika 29. Dijagram ispitivanja za uzorak WC10Co.

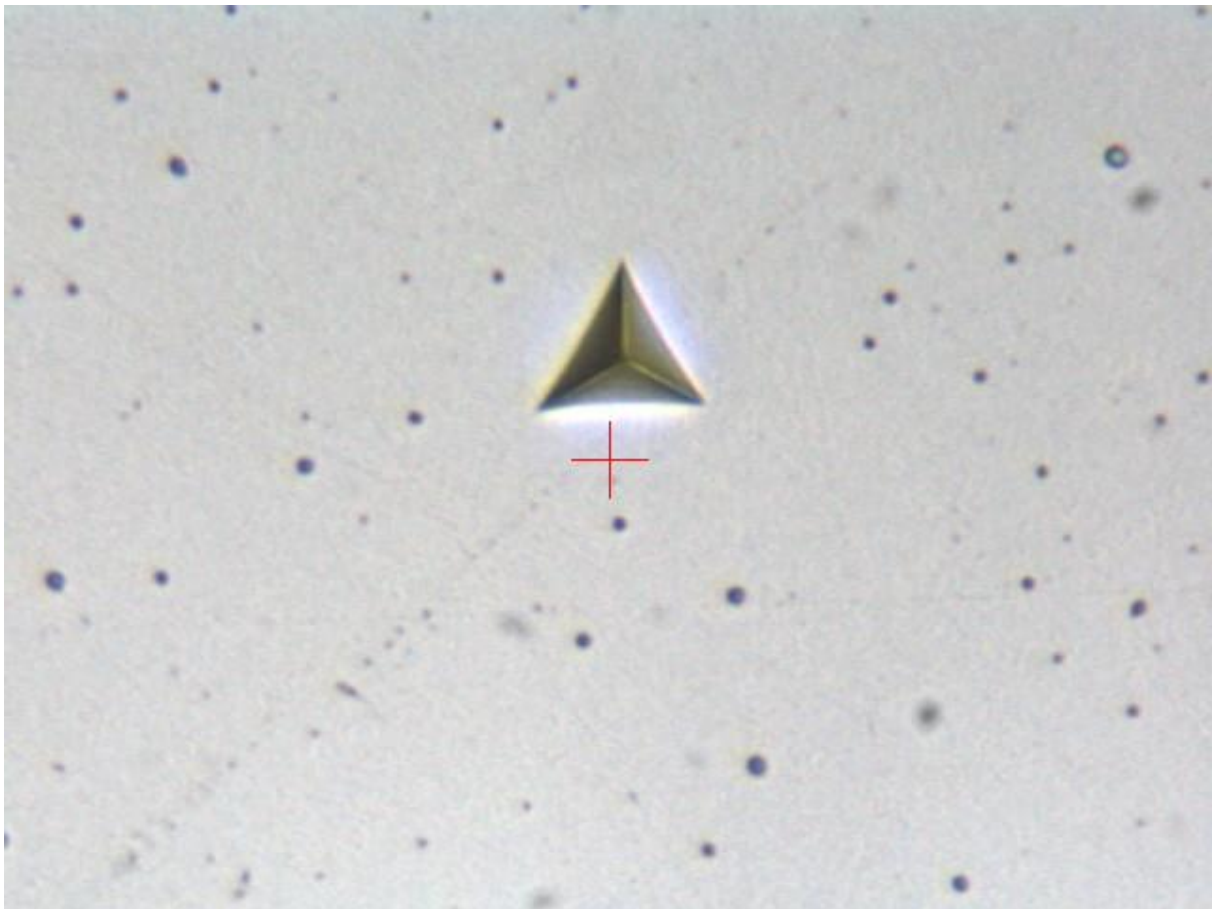
Tablica 9. Rezultati ispitivanja za uzorak WC10Co

SEQ	Fmax [mN]	hmax [um]	hp [um]	hr [um]	HMT115 [N/mm2]	HMs [N/mm2]	Hit [N/mm2]	Er [N/mm2]	Cit [%]	nit [%]	HV*	Naziv uzorka
1	1505,48	2,1294	1,2343	1,4821	12561,82	10482,18	23249,08	3,41E+05	0,867	46,371	2148,215	WC10Co(1)
2	1505,48	2,1217	1,2254	1,4705	12653,78	10572,33	23554,27	3,40E+05	0,753	46,968	2176,414	WC10Co(2)
3	1505,48	2,1193	1,2265	1,4661	12681,78	10493,92	23666,34	3,39E+05	0,726	46,843	2186,77	WC10Co(3)
4	1505,28	2,1422	1,2432	1,4982	12410,24	10457,07	22821,3	3,36E+05	0,764	46,132	2108,688	WC10Co(4)
5	1505,48	2,1329	1,2367	1,4845	12520,92	10409,71	23174,19	3,34E+05	0,768	46,514	2141,295	WC10Co(5)
6	1507,55	2,1391	1,2464	1,4913	12465,1	10305,81	23020,22	3,33E+05	0,921	46,301	2127,069	WC10Co(6)
7	1505,48	2,1605	1,254	1,5066	12203,39	10354,42	22528,57	3,32E+05	0,788	46,292	2081,64	WC10Co(7)
8	1507,35	2,1535	1,2453	1,4974	12297,47	10046,1	22790,83	3,30E+05	0,885	46,508	2105,873	WC10Co(8)
9	1505,27	2,1502	1,2334	1,4818	12318,81	10198,85	23106,63	3,29E+05	0,764	47,24	2135,052	WC10Co(9)
10	1505,27	2,15	1,2352	1,4703	12320,86	10056,03	23351,6	3,28E+05	0,807	46,873	2157,688	WC10Co(10)
11	1505,48	2,1604	1,2415	1,4792	12204,65	9933,791	23094,31	3,26E+05	0,806	47,077	2133,914	WC10Co(11)
12	1505,07	2,1503	1,24	1,4833	12315,92	10073,97	23071,8	3,25E+05	0,748	46,977	2131,834	WC10Co(12)
13	1505,48	2,1692	1,2524	1,4929	12105,64	9978,24	22748,23	3,25E+05	0,826	46,737	2101,936	WC10Co(13)
14	1505,48	2,1785	1,2567	1,5016	12001,99	9648,354	22507,14	3,24E+05	0,785	46,344	2079,66	WC10Co(14)
15	1505,27	2,1764	1,256	1,4961	12023,29	9867,661	22630,37	3,23E+05	0,756	46,906	2091,046	WC10Co(15)
Prosjeak	1505,66	2,1489	1,2418	1,4868	12339,04	10191,9	23020,99	3,33E+05	0,798	46,672	2127,14	
Std. Dev.	0,738	0,018	0,01	0,012	211,702	273,06	351,253	9305,885	0,056	0,34	32,456	
CV	0,049	0,855	0,812	0,821	1,716	2,679	1,526	3,095	6,976	0,729	1,526	

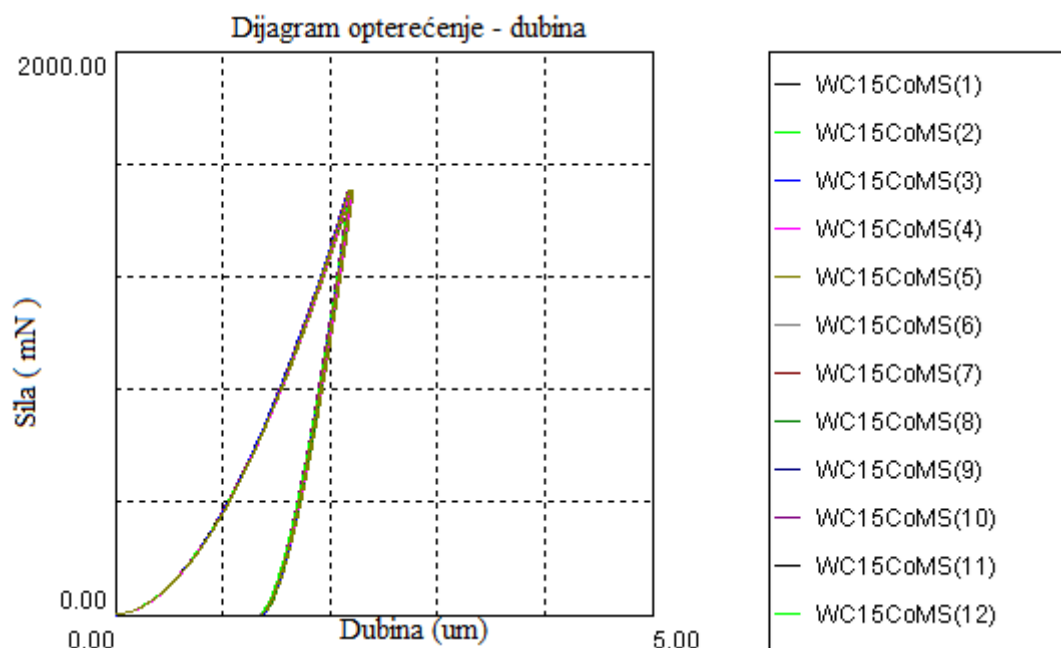
Uvrštavanjem u jednadžbu (7) dobiva se vrijednost modula elastičnosti za drugi uzorak WC10Co s 10 %Co u iznosu od $E_s = 503,372$ GPa. Ova je vrijednost niža u odnosu na uzorak WC5Co zbog činjenice da uzorak WC10Co sadrži više kobalta. U izračunu Youngovog modula korištena je prosječna vrijednost reduciranog modula elastičnosti, dok je vrijednost poissonovog koeficijenta za ovaj uzorak također uzeta iz dijagrama na slici 27. Poissonov omjer za tvrdi metal s 10 %Co iznosi $\nu_s = 0,226$. Vrijednosti modula elastičnosti indentora te poissonov koeficijent indentora isti su kao i kod prvog uzorka.

Tvrdoće drugog uzorka (WC10Co) koje su prikazane u tablici 9 niže su od tvrdoće prvog uzorka (WC5Co). Razlog smanjenja tvrdoće je povećani udio kobalta u drugom uzorku što se podudara s literaturnim podacima i vrijednostima na slici 2.

Slika 30 prikazuje otisak Berkovichevog indentora na uzorku WC15Co s 15 %Co, a 15 krivulja dobivenih nanoindentacijskim mjerenjem ilustrira dijagram na slici 31.



Slika 30. Otisak indentora u uzorku WC15Co.



Slika 31. Dijagram ispitivanja za uzorak WC15Co

Rezultati nanoindentacijskih ispitivanja na uzorku tvrdog metala s 15 %Co navedeni su tablicom 10.

Tablica 10. Rezultati ispitivanja za uzorak WC15Co.

SEQ	Fmax [mN]	hmax [µm]	hp [µm]	hr [µm]	HMT115 [N/mm ²]	HMs [N/mm ²]	H _{it} [N/mm ²]	Er [N/mm ²]	C _{it} [%]	n _{it} [%]	HV*	Naziv uzorka
1	1506,72	2,1916	1,3681	1,5964	11868,61	10302,98	20646,86	3,21E+05	0,915	42,017	1907,77	WC15Co(1)
2	1507,14	2,1908	1,3565	1,5996	11881,05	10375,81	20601,49	3,23E+05	0,868	42,435	1903,578	WC15Co(2)
3	1507,14	2,1991	1,3727	1,6107	11791,56	10328,74	20357,48	3,23E+05	0,868	41,741	1881,031	WC15Co(3)
4	1507,14	2,2084	1,3769	1,6198	11692,5	10073,73	20147,12	3,21E+05	0,865	41,503	1861,593	WC15Co(4)
5	1505,06	2,2172	1,3842	1,6237	11583,25	9937,996	20003,62	3,15E+05	0,824	41,757	1848,334	WC15Co(5)
6	1504,86	2,1978	1,36	1,6013	11788,02	10268,45	20499,16	3,18E+05	0,794	42,278	1894,122	WC15Co(6)
7	1505,07	2,1907	1,3594	1,5973	11866,12	10370,92	20613,47	3,21E+05	0,751	42,264	1904,685	WC15Co(7)
8	1504,86	2,2015	1,3716	1,606	11748,27	10184,93	20394,65	3,18E+05	0,773	42,012	1884,466	WC15Co(8)
9	1505,07	2,1911	1,3553	1,5971	11861,31	10104,42	20615,15	3,21E+05	0,815	42,335	1904,839	WC15Co(9)
10	1504,86	2,1802	1,3492	1,5917	11978,41	10304,78	20773,63	3,26E+05	0,761	42,295	1919,483	WC15Co(10)
11	1504,86	2,1953	1,3613	1,6029	11814,59	10206,29	20484,31	3,21E+05	0,787	41,965	1892,75	WC15Co(11)
12	1504,86	2,1862	1,3546	1,6022	11912,98	10407,21	20551,42	3,27E+05	0,747	42,195	1898,951	WC15Co(12)
13	1505,07	2,1904	1,358	1,6097	11868,54	10333,03	20397,72	3,28E+05	0,867	41,474	1884,749	WC15Co(13)
14	1506,93	2,2009	1,3625	1,6086	11770,5	10288,29	20380,43	3,20E+05	0,855	42,344	1883,152	WC15Co(14)
15	1504,86	2,1926	1,3575	1,6075	11843,02	10435,18	20420,33	3,25E+05	0,77	42,029	1886,839	WC15Co(15)
Prosjeak	1505,63	2,1956	1,3632	1,605	11817,92	10261,52	20459,12	3,22E+05	0,817	42,043	1890,423	
Std. Dev.	1,019	0,009	0,01	0,009	95,711	137,303	197,147	3681,373	0,053	0,307	18,216	
CV	0,068	0,414	0,703	0,545	0,81	1,338	0,964	1,144	6,47	0,73	0,964	

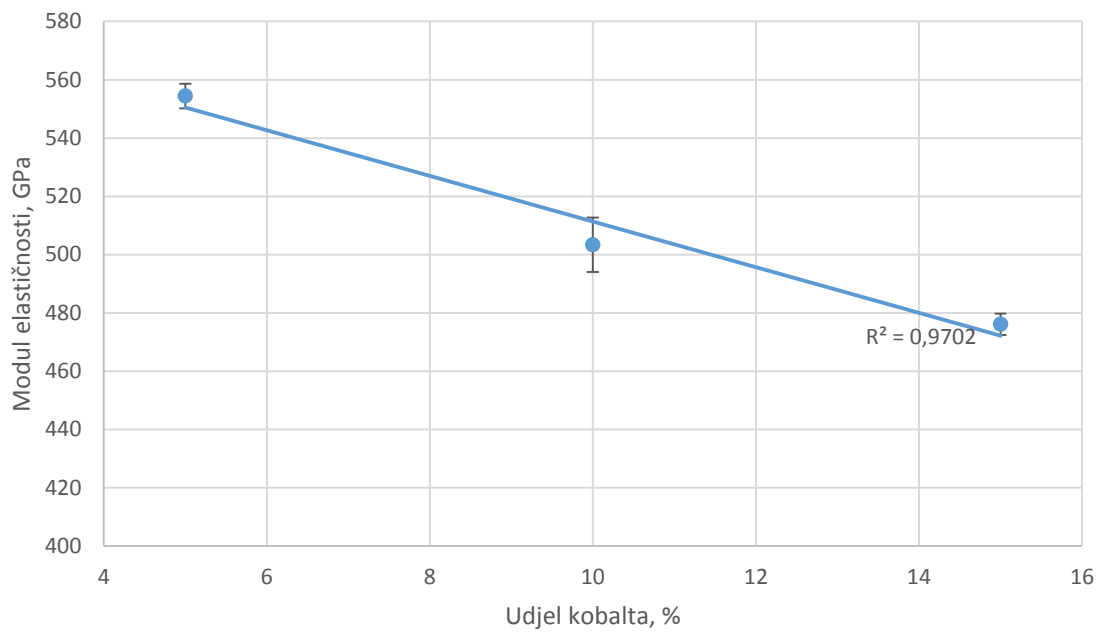
Uvrštavanjem u jednadžbu (7) proizlazi vrijednost modula elastičnosti od $E_s = 476,101$ GPa. Pri tom je korištena prosječna vrijednost reduciranog modula elastičnosti za 15 provedenih mjerenja. Vrijednost Youngovog modula za uzorak WC15Co s 15 %Co niža je nego za prvi i drugi uzorak. Za određivanje poissonovog koeficijenta također je korišten dijagrama na slici 27 iz kojeg je iščitana vrijednost $\nu_s = 0,231$. Vrijednosti modula elastičnosti indentora te poissonov koeficijent indentora isti su kao i kod prvog i drugog uzorka.

Također za treći uzorak (WC15Co) tvrdoća je također niža u odnosu drugi uzorak (WC10Co) zbog povećanja udjela kobalta.

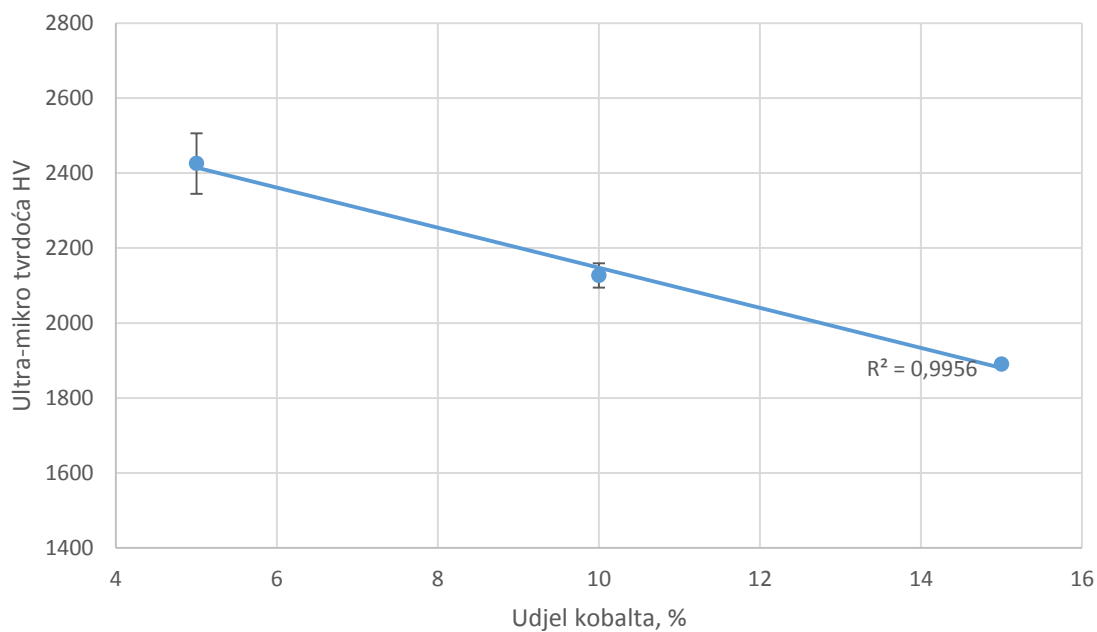
Konačni rezultati ispitivanja za uzorke tvrdog metala s 5, 10 i 15 %Co sažeto su prikazani tablicom 11, a na slikama 32 i 33 ilustrirana je ovisnost između modula elastičnosti i sadržaja Co odnosno ultra-mikro tvrdoće i udjela Co.

Tablica 11. Rezultati ispitivanja modula elastičnosti i tvrdoće tvrdih metala

Oznaka uzorka	Poissonov koeficijent, ν_s	E_r , reducirani modul elastičnosti, N/mm^2	E_s , proračunati modul elastičnosti, N/mm^2	Tvrdoća, HV
WC5Co	0,221	353000	554422	2425,587
WC10Co	0,226	333066	503372	2127,14
WC15Co	0,231	322000	476101	1890,423



Slika 32. Ovisnost modula elastičnosti o sadržaju kobalta



Slika 33. Ovisnost tvrdoće o sadržaju kobalta

6. Zaključak

Ovim radom prikazana je metoda nanoindentacije prilikom određivanja mehaničkih svojstava tvrdih metala, posebice tvrdoće i modula elastičnosti. Metoda se temelji na određivanju modula elastičnosti uzorka na temelju reduciranog modula elastičnosti i modula elastičnosti samog indentora. Na taj se način može vrlo jednostavno i s velikom pouzdanošću odrediti iznos modula elastičnosti, ali i tvrdoće ne samo tvrdog metala već i drugih vrsta materijala. U radu je analizirana ovisnost modula elastičnosti i tvrdoće o samoj mikrostrukturi tvrdih metala tj. udjelu kobalta (Co) te je zaključeno da se i modul elastičnosti i tvrdoća tvrdog metala smanjuju povećanjem sadržaja kobalta.

LITERATURA

- [1] Tomislav Filetin, Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Zagreb, lipanj 2000.
- [2] Danko Čorić, Posebni metalni materijali, fakultetski udžbenik, Zagreb, rujan 2017.
- [3] https://hr.wikipedia.org/wiki/Tvrdi_metal, preuzeto na dan 15.01.2018
- [4] Ljerka Slokar, Metalurgija praha i sinter materijali, Sisak, 2015.
- [5] G.M. Pharr, Department of Materials Science and Engineering, The University of Tennessee, and Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory, Knoxville, Tennessee
- [6] Božidar Matijević, Metalurgija praha PM, Fakultet strojarstva i brodogradnje, zavod za materijale.
- [7] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941816301805>, preuzeto na dan 19.01.2018
- [8] Tamara Aleksandrov Fabijanić; Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha; Doktorski rad; FSB; Zagreb; 2014.
- [9] Sandvik, hard materials, Understanding cemented carbide.
- [10] Shimadzu DUH 211S, user manual, 2009.
- [11] Grupa autora.: Tehnička enciklopedija – 13. svezak, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 1997.
- [12] <https://www.foerch.hr/busenje-glodanje-narezivanje/glodala/glodala-stiftovi/glodalo-od-tvrdog-metal-a-radius?s=ProductGroup>, preuzeto na dan 24.01.2018
- [13] <http://www.fine-sinter.com/english/products/pmp/car/technology.html>, preuzeto na dan 01.02.2018
- [14] <https://www.google.hr/search?q=nanoindentacija+berkovich+indente>, preuzeto na dan 10.02.2018
- [15] Do Kyung Kim, Nanoindentation Lecture 1 Basic Principle, Department of Materials Science and Engineering KAIST
- [16] <https://www.google.hr/search?q=vickers+indenter&source>, preuzeto na dan 11.02.2018
- [17] V.K.Sarin, D.Mari, L.Llanes: Comprehensive hard materials, London, Elsevier, 2014.
- [18] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [19] <http://www.trgostal-lubenjak.hr/strojevi.php?s=alati&grupa=15>, preuzeto na dan 11.02.2018
- [20] <http://www.alfatim.hr/proizvodni-program/tvr-di-metal/d6/>, preuzeto na dan 13.02.2018
- [21] <https://www.google.hr/search?tbm=isch&q=mikro+svrdla&chips=q:mikro+svrdla>, preuzeto na dan 14.02.2018

- [22] <http://www.hardmaterials.sandvik.com/>, preuzeto na dan 15.02.2018
- [23] Cavaleiro, A.; De Hosson, J. T. M. : Nanostructured coatings; New York, Springer Science, 2006.
- [24] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5415> , preuzeto na dan 16.02.2018