



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
MEHAANIKATEADUSKOND

Materjalitehnika instituut
Metallide tehnoloogia õppetool

MTM70LT

Sii Illopmägi

**NIKLIVABADE TiC–BAASIL KERMISTE
PAAGUTUSTEHNOLGOOGIA**

Autor taotleb
tehnikateaduse magistri
akadeemilist kraadi

Tallinn
2016

AUTORIDEKLARATSIOON

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus.

Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud.

Töös kasutatud kõik teiste autorite materjalid on varustatud vastavate viidetega.

Töö valmis Märt Kolnese juhendamisel

“.....”.....2016. a.

Töö autor

..... allkiri

Töö vastab magistritööle esitatavatele nõuetele.

“.....”.....2016. a.

Juhendaja

..... allkiri

Lubatud kaitsmisele.

..... õppekava kaitsmiskomisjoni esimees

“.....”.....2016 a.

..... allkiri

MAGISTRITÖÖ ÜLESANNE

2016 aasta kevadsemester

Üliõpilane: Siim Illopmägi, 144233MATM
Õppekava: MATM02/11 – Tootearendus ja tootmistehnika
Eriala: Tootmistehnika
Juhendaja: Nooremteadur Märt Kolnes

MAGISTRITÖÖ TEEMA:

(eesti keeles) Niklivabade TiC–baasil kermiste paagutustehnoloogia
(inglise keeles) Sintering technology of Ni-free TiC–based cermets

Lõputöös lahendatavad ülesanded ja nende täitmise ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Täitmise tähtaeg
1	Üldiste andmete kogumine ja teemaga tutvumine	01.03.16
2.	Töö teoreetiliste aluste kogumine	18.03.16
3.	Eksperimentaalne osa	27.04.16
4.	Katseandmete kogumine ja analüüsimine	08.05.16
5.	Vormistamine	15.05.16

Lahendatavad insenertehnilised ja majanduslikud probleemid:

Niklivabade TiC–baasil kermiste keemilise koostise ja paagutustehnoloogia arendus.

Töö keel: eesti keel

Kaitsmistaotlus esitada hiljemalt 16.05.16

Töö esitamise tähtaeg 20.05.2016

Üliõpilane Siim Illopmägi

/allkiri/

kuupäev 20.05.2016

Juhendaja Märt Kolnes

/allkiri/

kuupäev 20.05.2016

SISUKORD

Magistritöö ülesanne	3
Sisukord.....	4
Eessõna.....	6
1. SISSEJUHATUS	7
2. TÖÖ TEOREETILISED ALUSED	10
2.1. Nikliallergia.....	10
2.2. TiC–baasil kermised.....	10
2.3. Niklivabad raua baasil alternatiivsed sideained	11
2.3.1. Roostevabad terased sideainena	12
2.3.2. Sideaine FeCrSi.....	12
2.3.3. Sideaine FeCrMn ja FeTi	13
2.4. Ülesande püstitus.....	13
3. EKSPERIMENTAALNE OSA	15
3.1. Analüüsitavad materjalid.....	15
3.1.1. Lähtematerjalid.....	15
3.1.2. Sulamite keemiline koostis.....	16
3.2. Valmistustehnoloogia.....	16
3.2.1. Jahvatamine ja plastifitseerimine	17
3.2.2. Vormimine	18
3.2.3. Vaakumpaagutus	19
3.2.4. Paagutamine Ar keskkonnas	24
3.2.5. Kapselsüsteem	24
3.2.6. Sädepaagutus	25
3.3. Uuringud.....	27
3.3.1. Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	27
3.3.2. Energiadispersioonspektromeetria	27
3.3.3. Mehaanilised omadused	27
3.3.4. Korrosioonikindlus, massikadu, poorsus, keemiline koostis	30
3.3.5. Röntgendifraktsioon analüüs.....	31
4. SAADUD TULEMUSED	32
4.1. Massikadu.....	32
4.2. Poorsus	34

4.3. Tihedus	36
4.4. Kõvadus.....	38
4.5. Purunemissitkus	40
4.6. Korrosioonikindlus.....	42
4.7. Kermiste võrdlus	42
4.8. Keemiline koostis.....	48
4.9. SPS tulemused.....	54
4.10. XRD tulemused	55
KOKKUVÕTE	57
SUMMARY.....	60
KASUTATUD KIRJANDUS	62
LISAD.....	64
Lisa 1. XRD difraktogramm.....	65
Lisa 2. SPS paagutusrežiimi graafik	66
Lisa 3. Pressimise koostejoonis.....	67
Lisa 4. Martriits	68
Lisa 5. Tempel 1.....	69
Lisa 6. Tempel 2.....	70
Lisa 7. Kapselsüsteem	71
Lisa 8. Suur laevuke	72
Lisa 9. Kaas	73
Lisa 10. Väike laevuke	74
Lisa 11. Tiigel	75

EESSÕNA

Käesoleva uurimustöö idee sai alguse Tallinna Tehnikaülikooli pulbermetallurgia loengust, kus tudengitele pakuti magistritööd teha Materjalitehnika instituudis. Pakutud variant tundus huvitav ning edasi sai uuritud konkreetsemalt võimalikest lõputöö teemadest. Uurimissuundasi tutvustas teadur Kristjan Juhani ning tänu temale sai alguse käesolev lõputöö. Teadur Kristjan Juhani suunas mind edasi nooremteadur Märt Kolnese juurde, kellega arutasime juba täpsemalt uuritavat teemat. Nooremteadur Märt Kolnesest sai käesoleva lõputöö juhendaja. Diplomitöö koostamine, algandmete kogumine, katsete tegemine ja analüüsimine toimus Tallinna Tehnikaülikooli Materjalitehnika instituudis. Tänu tahaksin avaldada nooremteadur Märt Kolnesele, sest tema juhendamisel valmis käesolev lõputöö.

1. SISSEJUHATUS

Tänapäeva ühiskonnas avastatakse inimestel üha rohkem erinevaid allergia tüüpe. Allergikute protsent rahvastikus tõuseb iga päevaga üha enam. Paljudel inimestel on erinevate metallide vastu allergiaid, kuid üheks põhiliseks allergia tekitajaks on nikkel. Nikliallergia muutub üha suuremaks probleemiks ühiskonnas ning sellest tingituna on vaja leida alternatiive ja lahendusi allergia vältimiseks. Nikkel on väga tähtsal kohal tänapäeva uudses tööstuses sellepärast, et nikkel ei korrodeeru ja on kergesti töödeldav ning on väga tähtis legeerelement roostevabades terastes. Niklit sisaldavad paljud tööriistad, kodumasinad, laiatarbekaubad, ehted jne. Antud uurimustöö on vajalik kõigile inimestele, kellel on nikliallergia. Kui suudan välja töötada uue kermise, mis ei sisalda niklit, siis saavad allergikud tulevikus kanda niklivabasid ehteid ja teisi ilutooteid.

Uurimustöö põhiülesanne on välja töötada titaankarbiidi (TiC) baasil niklivaba komposiitmaterjal ehk kermis. Kermiseid valmistatakse kasutades pulbermetallurgilist tehnoloogiat. Loomulikult on olemas erinevaid teraseid, mis ei sisalda niklit, nagu näiteks roostevabad terased. Pulbermetallurgilisel teel valmistatud kermised, mis ei sisalda niklit, ei ole laialt levinud ning antud kermistel on kehvad korrosioonikindluse näitajad. Üheks põhjuseks, miks kasutan tavateraste asemel TiC–baasil kermiseid on see, et eesmärk on saada ekstra kõva ehte ja käekella materjal. Teisteks põhjusteks, miks uurin pulbermetallurgiliselt valmistatud kermiseid on see, et pulbermetallurgilisel teel valmistatud komposiitmaterjalid on kergemad, palju energiasäästlikumad ja valmistamise käigus tekib vähe jääke. Jääke tekib vähe, sest protsessi käigus on võimalik saavutada lõpptoote vormile ja mõõtmetele üsna lähedane pooltoode.

Käesoleva lõputöö raames vastatakse järgmistele küsimustele: Milline on kermiste keemiline koostis pärast paagutust ning mis juhtub keemiliste elementide jaotusega kõvafaasis ja sideaines? Millist mõju avaldab nikli mittekasutamine korrosioonikindlusele ning kas valmistatud sulamid on korrosioonikindlad? Millised on kermiste mehaanilised omadused – kõvadus ja purunemissitkus?

Käesolevas lõputöös uurin TiC–baasil kermiseid, mille sideainena on kasutatud roostevabu teraseid. Põhilisteks roostevabadeks terasteks sideaines on ferriitne AISI 430L ja superferriitne AISI 446. Need terased on valitud sellepärast, et mõlemad roostevabad terased sisaldavad palju kroomi, ei sisalda niklit ning on korrosioonikindlad. Lisaks mõlemale

roostevabale terasele on juurde lisatud räni ja mangaani, et tõsta teraste mehaanilisi omadusi. Mangaani eesmärk on ka veel austeniidi stabiliseerimine, ehkki mangaani austenitiseeriv toime on kaks korda väiksem kui niklil [1]. Lämmastiku sisaldus kasutatud terastes on kõrgem kui traditsioonilistes roostevabades terastes. Lämmastik on sarnaselt niklile ja mangaanile samuti austeniidi stabiliseerija, kuid 30 korda efektiivsem kui nikkel.

Turul olemasolevaid erinevaid niklivabu tooteid on palju. Magistritöö põhiline uurimus ja analüüs on suunatud rohkem ehtetööstusesse, täpsemalt käekellarihmadesse, mis peavad olema niklivabad ning teatud kõvaduse, plastsuse, kerguse ja korrosioonikindlusega. Turul leidub erinevate materjalidega niklivabu käekellasid. Üheks põhiliseks alternatiiviks, mis turul valitseb, on riidest käekellarihmad. Riidest käekellarihmad suvel palavaga higistades vettivad kiirelt ning pikapeale võib tekkida halb lõhn. Teiseks võib kasutada näiteks nahast käekellarihmasid. Nahast käekellarihmad ei hinga ning sellest tingituna tekib kiiresti ebamugav tunne randmel, näiteks sügelus. Kolmandaks alternatiiviks võib kasutada kummi. Kumm on hea materjal, mis venib kergelt ning annab rannet painutades järele. Neljandaks niklivabaks materjaliks võib kasutada plastikut. Plastik ei hinga ning tekib samuti naha ja plastiku vahele higi, mis ei ole just kõige meeldivam. Viidendaks on hakanud levima üha jõudsamalt puidust valmistatud käekellad, mis on kõige loodust säästvamad ning niklivabad. Erinevaid valikuid on palju ning maitSED on erinevad. Raua baasil alternatiivseid sideaineid on kirjeldatud peatükis 2.

Käesolev lõputöö on jagatud kolmeks suuremaks peatükiks. Nendeks peatükkideks on töö teoreetilised alused, eksperimentaalne osa ja saadud tulemused. Lisades on kajastatud röntgendifraktsiooni (XRD) difraktogrammi ja sädepaagutus (SPS) paagutusrežiimi graafik ning kõige lõpus on graafiline osa. Graafiline osa sisaldab endas pressvormide templeid ja matriitsi ning vaakumpaagutuses kapselsüsteemi kapslit ja kapsli ümber olevat grafiitanumat. Antud lõputöö joonised on tehtud SolidWorks joonestusprogrammiga.

Esimeses peatükis kajastatakse nikliallergia olulisusest tänapäeva ühiskonnas. On välja toodud põhilised nikliallergia põhjustajad. Edasi on kirjeldatud kermiseid, et anda lugejale parem ülevaade millega on üldse tegu. Välja on toodud põhilised kermise tüübid, nende mehaanilised omadused, põhilised sideained ning kasutusvaldkonnad. Edasi on kirjeldatud niklivabasid alternatiivseid sideaineid raua baasil. Välja on toodud mõned põhilised sideaine tüübid. Peatüki lõpus on püstitatud lõputöö põhiline ülesanne, mida hakatakse lahendama ja uurima.

Teises peatükis on kõigepealt kirjeldatud uuritavate materjalide keemilist koostist, millised keemilised ühendid omavahel kokku segatakse ning millest koosneb kermise kõvafaas ja sideaine. Edasi on kajastatud pulbrisegude keemiliste elementide massiprotsendid nii kõvafaasis kui ka sideaines. Seejärel on kirjeldatud kermiste valmistamise protsessi. Kirjeldatud on jahvatamist, plastifitseerimist, vormimist ja vaakumahjus paagutamist. Paagutamisel on välja toodud erinevad paagutusrežiimid, temperatuurid, keskkonnad ning paagutusmeetodid. Järgmiseks on kirjeldatud uurimismeetodeid ja aparatuuri ning nende võimekust. Seejärel on kirjeldatud sulamite kõvaduse, purunemissitkuse, poorsuse, massikao, tiheduse ja korrosioonikindluse määramise meetodikaid.

Kolmandas peatükis on kajastatud kõik saadud tulemused ning nende olulisemad järeldused. Peatüki alguses on kajastatud sulamite massikadu, poorsust, tihedust, kõvadust, korrosioonikindlust ja purunemissitkust ning järeldusi. Seejärel on uuritud kermiste keemilist koostist ning mikrostruktuuri. Peatüki lõpus on kirjeldatud SPS ja XRD tulemusi.

2. TÖÖ TEOREETILISED ALUSED

2.1. Nikliallergia

Inimesed üle maailma puutuvad igapäevaselt kokku nikliga, mis võib neil esile kutsuda allergeeni. Nikkel on Eestis üks tõsisemaid ja enam levinumaid kontaktallergeene. Esimest korda kirjeldas nikliallergiat dr Blaschko 1889. aastal Berliinis [2]. Arvatav põhjus oli müntides, mis olid valmistatud nikli–vase–tsingi sulamist. 1970. aastatel olid peamised nikliallergia tekitajad teksapükste nõöbid. Tänapäeval leidub niklit kellarihmades, ehetes, prilliraamides ja metallist rõivalisandites ning lisaks leidub marginaalne protsent niklit pinnases, vees ja õhus. Nikliga kokku puutunud inimestel võib tekkida kontakt hüpersensitiivsus. Nikkel eraldub higi toimel. Võtmete peos hoidmine toob kaasa lööbe peopessa, müntide kandmine püksitaskutes aga põhjustab lööbe reitel.

Euroopa kultuuri regioonis on kontaktallergeen eriti laialt levinud naiste hulgas. Uurimused näitavad, et nikli vastu tundlikud on koguni 17 % naistest ja 3 % meestest kogu elanikkonnast [3]. Augustatud kõrvallestadega meestel, kes kannavad kõrvarõngaid, esineb nikliallergiat kolm korda enam ehk 8 % kui augustamata kõrvallestadega meestel. Tartu Ülikooli nahahaiguste kliinikus hakati süstemaatiliselt nikliallergia uurimisega tegelema 1996. aastast. Selle aja jooksul on uuritud 833 haiget, kellest 16 % on nikli vastu ülitundlikud.

2.2. TiC–baasil kermised

Kermiseid nimetatakse või kutsutakse komposiitmaterjalideks. Komposiitmaterjalid koosnevad kõvadest ja habrastest keraamilistest osakestest (TiC, CrC) ja Fe – grupi metallist, mis ümbritseb kõvu osakesi. Kermiseid on kahte tüüpi: volframkermised ja volframita kermised [4]. Enam levinum on WC – Co kermised, mille baasil valmistatakse maailmas 95 % kermistest. Volframita kermisteks loetakse TiC– ja Cr₃C₂– baasil metallmaatrikskomposiite. Kermiste kvaliteet sõltub nende poorsusest. Kermiste poorsus on viidud väga madalale ega ületa 0,2 %. WC–Co kõvasulameid kasutatakse rohkem tööriistade valmistamiseks. TiC–NiMo kermistel on väike paindetugevus, suurem haprus ja väiksem kulumiskindlus võrreldes WC–Co kermistega. Mo on väga efektiivne legeriv element, mis moodustab paagutamisel titaankarbiidiga kaksikkarbiidi, mis omakorda suurendab märguvust ja kahandab karbiiditerade kasvu paagutamisel.

Kermised nagu näiteks TiC–NiMo koosnevad kolmest faasist. Faasideks on TiC südamik, kaksikkarbiidrõngas ja Ni baasil tardlahus. Nikkel on parem titaankarbiidi märgaja [5], kui seda on Fe ja Co. Samuti on nikli lahustuvus titaankarbiidis parem kui raual ja koobaltil. Nikli tardlahuse moodustavad temas vähesel määral lahustunud elemendid, milleks on molübdeeni, titaani ja süsiniku aatomid. Titaankarbiidi võret omab kaksikkarbiid, kus mõned titaani aatomid on asendunud molübdeeni aatomitega. Nikli ja molübdeeni vahekorras sõltub TiC–NiMo kermiste paindetugevus. Mida suurem on sideaine sisaldus, seda suurem on paindetugevus. Kui suurendada molübdeeni sisaldust sideaines kuni 50 %-ni, siis paindetugevus väheneb ja kõvadus ning kulumiskindlus kasvavad. Keskmise Mo sisaldus sideaines võiks olla 30 %, kui peetakse silmas paindetugevust ja kulumiskindlust. Kajastatud sulami paindetugevus oluliselt ei vähene, kuid kõvadus ja kulumiskindlus tõusevad märgatavalt.

Cr_3C_2 –Ni kermistel on väike tugevus ja löögisitkus võrreldes WC–Co kermistega. Cr_3C_2 –Ni kermised on korrosioonikindlad hapetes ja leelistes. Samuti on neil ka suur vastupanu oksüdeerumisele kõrgetel temperatuuridel. Lisaks on Cr_3C_2 –Ni kermistel ligilähedane suur joonpaisumistegur terastega, mis hõlbustab jootmist terastega. Need kermised on täielikult mittemagnetilised. Pealmselt kasutatakse neid detailide valmistamiseks, mis töötavad agressiivses ja abrasiivses keskkonnas või kõrgel temperatuuril. Samuti kasutatakse Cr_3C_2 –Ni kermiseid mõõteplaatide, mikromeetriotsikute ja teiste mõõteinstrumentide detailide valmistamisel. Lisaks kasutatakse neid veel ka liugelaagrites ja tihendites, mis töötavad agressiivses keskkonnas ja kõrgetel temperatuuridel.

2.3. Niklivabad raua baasil alternatiivsed sideained

Roostevabad terased jagatakse kolme eri gruppi, milleks on ferriitterased, austeniitterased ja martensiitterased [6]. Ferriitteraseid kasutatakse kergkoormatud roostevabades detailides ja kloori keskkonnas. Martensiitteraseid kasutatakse raskkoormatud roostevabades detailides, mis on termotöödeldavad. Kõige suurema korrosioonikindlusega terased on austeniitse struktuuriga terased. Enamus roostevabu teraseid, mis on austeniitse struktuuriga sisaldab niklit. Nikkel on väga hea austeniitse struktuuri tekitaja, mis tagab korrosioonikindluse. Laialt levinud roostevabad terased nagu AISI 304 ja AISI 316L sisaldavad kuni 10 % niklit. Antud lõputöös ei saa käsitleda sulameid, mis sisaldavad niklit, vaid tuleb leida alternatiive. Tavaline roostevaba teras on küll korrosioonikindel, kuid terasel on väga väikene kõvadus, mis ei sobi

näiteks käekellarihma materjaliks. Selleks, et parandada mehaanilisi omadusi, lisan oma lõputöös roostevabadele terastele juurde kõvafaasina titaankarbiidi. TiC suurendab märgatavalt kõvadust, kuid alandab sitkusnäitajaid.

2.3.1. Roostevabad terased sideainena

Roostevabad terased on ühed laiemalt levinud terased, mida kasutatakse kohtades, kus oluliseks faktoriks on korrosioon. Üheks alternatiivseks sideaineks on roostevaba teras AISI 465 [7], mis on tugevdatud titaankarbiidiga. Omavahel segatakse kokku titaankarbiidi pulber ja AISI 465 roostevaba terase pulber. Pulbrid segatakse kokku kuulveskis ning pärast seda pulber pressitakse kokku jõuga 550 MPa. Pulbri paagutustemperatuur on 1400 °C ja kestvus üks tund. Paagutuse käigus ei teki mingeid reaktsioone titaankarbiidi osakeste ja sideaine vahel. AISI 465 roostevaba terase ja titaankarbiidi osakeste vahel on hea märguvus ja titaankarbiidi osakesed jaotuvad ühtlaselt. Mikrostruktuur on defektivaba ning ei esine mikropragusid. Kermiste kõvadus ja paindejõu tulemused on välja toodud tabelis 2.1. Katsetatud on kolme erinevat massiprotsenti titaankarbiidi.

Tabel 2.1. Ülevaade TiC–baasil roostevabade kermiste mehaanilistest omadustest

Sulam	Karbiid, massi %	Sideaine faas	Kõvadus HRA	Paindetugevus MPa
1	50 % TiC	AISI 465	85.0	1343 ± 25
2	60 % TiC		87.0	1103 ± 30
3	70 % TiC		88.5	780 ± 15

2.3.2. Sideaine FeCrSi

Antud kermistel on hea kõvadus ja kulumiskindlus. Roostevabadel terastel on hea korrosioonikindlus, kuid halvemad kõvadus ja kulumiskindluse näitajad võrreldes titaankarbiidi baasil kermistega. Kermisteks võivad olla termotöödeldavad kõvasulamid TiC–FeCrSi [8]. Antud sulamitel on hea kõvadus ja kulumiskindlus, kuid korrosioonikindlus on kehva. Kermiste korrosioonikindlust mõjutab sideaines lahustunud kroomi sisaldus. Kui kroomi sisaldus on sideaines kõrgem kui 13 %, siis see mõjutab sulami kõvadust ja plastsusomadusi negatiivselt, kuid mõjub positiivselt korrosioonikindlusele. Räni lisamine sulamile tõstab jällegi kermiste mehaanilisi omadusi. Sulamid, mis ei sisalda räni, on madalamate kõvaduse ja kulumiskindluse näitajatega. TiC–FeCr sulamid, mille sideaine

kroomi sisaldus ületab 17 %, on korrosioonikindlad. Korrosiooni testiti nii, et katsekehad asetati soolalahusesse 96 tunniks (immersioonkatse). Sulamid, mille sideaines on lisaks rauale ja kroomile veel ka niklit, on korrosioonikindluse poolest paremad kui sideaine, mis sisaldab ainult rauda ja kroomi.

2.3.3. Sideaine FeCrMn ja FeTi

Kõvafaasiks kasutati uuritud kermistel TiC ja TiCN [9] ehk TiC–FeCrMn, TiCN–FeCrMn, TiC–FeTi ja TiCN–FeTi. Antud kermised on valmistatud jahvatamise, pressimise ja paagutamise teel. Kermiseid on paagutatud temperatuuril 1450 °C vaakumahjus, kuid osadele sulamitele on lisatud paagutamise käigus paagutuskeskkonda lämmastikku. Lämmastikku kasutatakse niklivabades terastes eelkõige austeniidi stabiliseerijana. Sideaines kasutatakse mangaani eesmärgiga stabiliseerida austeniitne struktuur ehk saavutada korrosioonikindlus. Ilma mangaani lisamata on raske saavutada korrosioonikindlust ainult kroomi lisades. Sideaine, mis sisaldab FeTi, on suurema korrosioonikindlusega kui sideaine FeCrMn. Titaani sulamid on märgatavalt suurema korrosioonikindlusega kui roostevabad terased. Antud sideainetega saavutatakse nõutud kõvadus ja purunemissitkus, kuid korrosioonikindlust ei saavutata.

2.4. Ülesande püstitus

Antud magistritöö põhiliseks eesmärgiks on välja töötada ehete ja muude inimestega kokku puutuvate esemete tootmiseks sobiv komposiitmaterjal, mis on valmistatud pulbermetallurgilisel teel. Materjal ei tohi sisaldada allergilisi metalle, nagu näiteks niklit. Materjal on kermis, mille kõvaks faasiks on titaankarbiid ning sideaineks roostevaba teras, millele on lisatud mangaani ja räni. Üheks uurimissuunaks käesolevas töös on mangaani sisalduse vähenemise uurimine vedelfaaspaagutuse käigus.

Kermised peavad vastama järgmistele kriteeriumidele:

- niklivaba;
- poorsus väiksem kui 1 %;
- tihedus väiksem terase tihedusest $\rho \leq 7,8 \text{ g/cm}^3$;
- kõvadus peab olema suurem kui kvartsiilival (1200 HV);
- purunemissitkus peab olema $K_{IC} \geq 6,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$;

- korrosioonikindlus vähemalt 72 tundi soolalahuses;
- uurida mangaani käitumist protsessi jooksul.

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1. Analüüsitavad materjalid

Analüüsitavateks materjalideks on TiC–baasil kermised. TiC on kõvafaas ning sideaine moodustavad Cr, Mn, Si ja Fe. Kaheks põhiliseks sulamiks on TiC–AISI430LMnSi ja TiC–AISI446MnSi. Kasutan sideainena väga laialt levinud ferriitseid roostevabu teraseid AISI 430L ja AISI 466. Neid sideaineid kasutan sellepärast, et need sideained ei sisalda niklit ning on korrosioonikindlad materjalid. AISI 430L on kroomisisaldus 16,8 % ning AISI 446 kroomisisaldus on 24,2 %, mis peaksid tagama veelgi parema korrosioonikindluse. Sideaines ferriitsetele terastele on juurde lisatud veel mangaani ja räni elementaarpulbrit. Ränit on lisatud sulamisse sellepärast, et parandada sulami mehaanilisi omadusi. Räni mõjub positiivselt määrgumisnurgale ja seeläbi ka parandab kermiste paakuvust. Mangaani lisatakse samal eesmärgil, et parandada sulamite mehaanilisi omadusi ning parandada sideaine korrosioonikindlust. Mangaan on sarnaselt nikliga austeniidi stabiliseerija. Roostevabade teraste kroomi sisaldused sulamites on erinevad, kuid raua ja kroomi suhe on alati sama.

3.1.1. Lähtematerjalid

Lähtepulbrite keemiline koostis ja pulbriosakeste suurus on välja toodud tabelis 3.1.

Tabel 3.1. Lähtepulbrite keemiline koostis ja pulbriosakeste suurus

Pulber	Keemiline koostis		Osakeste keskmine suurus μm
	Põhikomponent, massi %	Lisandid, massi %	
AISI 430L	Fe–81,83; Cr–16,8; Mn–0,69; Si–0,64	C–0,02; P–0,01; S–0,01	-45 +10
AISI 446	Fe–73,451; Cr–24,2; Mn–1,2; Si–0,85	N–0,25; C–0,03; P–0,011; S–0,008	-45 +10
Mn	Mn–99,84	O–ülejäak	7,95
Si	Si–99,50	Al–0,15; Ti–0,002; P–0,004; Fe–0,20; Ca–0,05; B–0,0005	44
TiC	C _{kokku} –19,12; C _{vaba} –0,15; Ti–ülejäak	O–0,30; N–0,02	2,60

3.1.2. Sulamite keemiline koostis

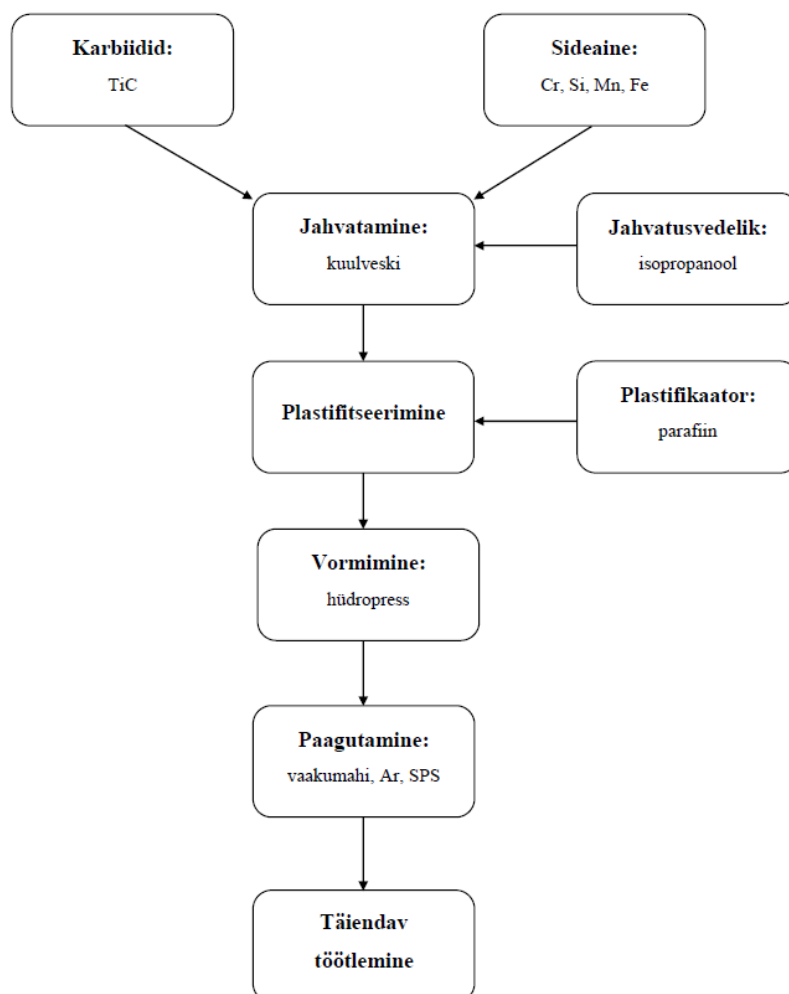
Sulamite keemiline koostis on välja toodud tabelis 3.2. Uuritud on nelja erinevat sulamit.

Tabel 3.2. Keemiline koostis (arvutuslik)

Sulam	TiC massi %	Sideaine koostis, massi %			
		Cr	Mn	Si	Fe
Sulam 1 (717) 70TiC–AISI430LMn20	70	13,6	6	-	10,4
Sulam 2 (722) 70TiC–AISI430LMn20Si4	70	13	6	1,2	9,8
Sulam 3 (723) 70TiC–AISI446Mn20	70	19,2	6	-	4,8
Sulam 4 (721) 70TiC–AISI446Mn20Si4	70	18,3	6	1,2	4,5

3.2. Valmistustehnoloogia

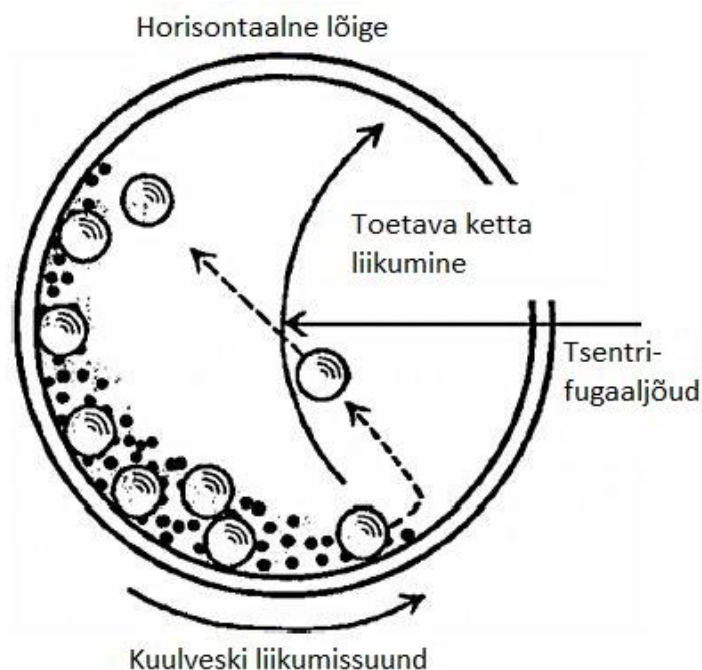
Kermiste valmistamise tehnoloogiline skeem on välja toodud seel 3.1.



Sele 3.1. Kermiste valmistamise tehnoloogiline skeem [10]

3.2.1. Jahvatamine ja plastifitseerimine

Kermiste puhul on oluliseks aspektiks saada homogeenne pulbrisegu sellepärast, et mittehomogeensed pulbrisegad on poorsed ja ebaühtlaste omadustega [11]. Homogeenne pulbrisegu saadakse siis, kui lähtepulbrid segatakse jahvatamise käigus. Kõige homogeensem pulbrisegu saadakse kuulveskis jahvatades, mis on küll aeganõudev, kuid annab kõige parema tulemuse. Magistritöös jahvatatakse omavahel titaankarbiidipulber ning sideaine pulber, mis koosneb erinevatest elementaarpulbritest. Antud uuringutes kõik pulbrisegad on jahvatatud kuulveskis. Enne jahvatamist tuleb ära määrata vastavad pulbri ühendite koguste massiprotsendid, mida tahetakse kokku segada. Pärast massiprotsentide leidmist tuleb erinevad pulbrisegad kaaluda ning kaalutud pulber valada kuulveskisse. Kui vajalikud kogused kaalutud ja pulbrid valatud kuulveskisse, tuleb kuulveski sulgeda ning panna pöörlema 60 p/min. Pulbri ja kuulide suhe on 1:10 – le. Kuulveski on täidetud kuulidega 1/3 ruumist. Kõik valmistatud pulbrisegad on jahvatatud kuulveskis 72 tundi. Et kuulide segamiskeskkond ei oleks liiga kuiv, on lisatud antud keskkonda isopropanooli. Märja segamiskeskkonda kasutatakse sellepärast, et märjas keskkonnas toimub segamine tunduvalt kiiremini. Märjas segamiskeskkonnas ei teki hõõrdumise tõttu pulbriosakeste vahel elektrostaatilisi jõude. Elektrostaatilised jõud tõmbavad pulbriosakesi üksteise külge ja takistavad segamist. Kuulveskis jahvatamise skeem on välja toodud seel 3.2.



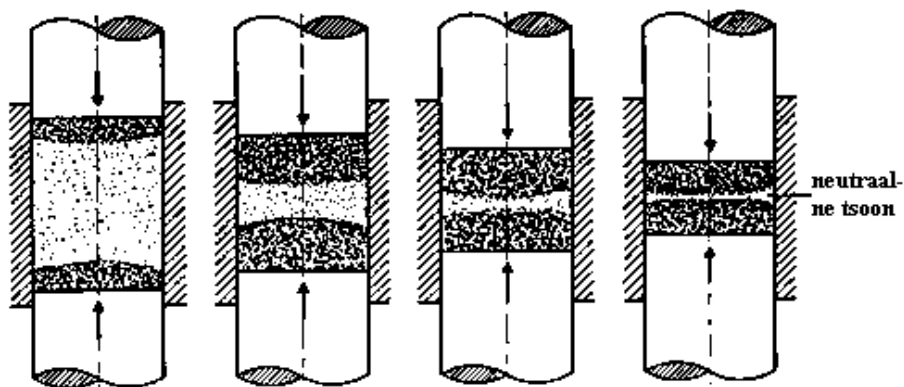
Sele 3.2. Kuulveskis jahvatamine

Pärast 72 tundi valatakse kuulid koos pulbriga alusele ning asetatakse seejärel ahju kuivama. Kui pulber on ahjus kuivanud, võetakse alus välja. Pulber koos kuulidega asetatakse sõelale ning sõelutakse läbi sõela. Pärast sõelumist lisatakse pulbrile plastifikaatorit ehk parafiini. Parafiini lisatakse sellepärast, et parandada pulbri voolavust ja pressitavust (väheneb hõõrdumine). Parafiin seob/kleebib pulbriosakesed omavahel kokku, mis annab pressisele teatud tugevuse. Plastifikaatori kogus on olulise tähtsusega. Väike plastifikaatori kogus põhjustab pressimispragude tekkimist ja pressise väikse tugevuse. Suur kogus plastifikaatorit võib põhjustada kuumutamisel pooride teket ning suurendada väljapõlemise kestvust. Plastifikaatori kogus on 1–2 % pulbri massist. Käesolevas lõputöös on lisatud plastifikaatorit 1 % pulbri massist. Parafiini lisatakse pulbrile vedelikuna ning pulber segatakse ühtlaselt läbi. Pärast segamist tuleb pulber tagasi ahju kuivama panna. Kui pulber ahjus ära kuivab tuleb pulber läbi sõela ajada. Kui pulber sõelutud on pulber valmis pressimiseks.

3.2.2. Vormimine

Pärast jahvatamist tuleb pulber kokku pressida, et saada soovitud kuju, minimaalne poorsus ja ühtlane tihedus. Jahvatatud pulbrid on suure disperssusega ja väikese plastsusega, mille põhjustavad kõvad osakesed [12]. Kõvade osakeste pulbrisegud on raskesti kokku pressitavad, kuna väikesel pressimisjõul ei jää osakesed kokku ning suurtel jõududel tekivad pressimissuunaga risti pressimispraod. Defektide vältimiseks tuleb lisada parafiini, mida on

kirjeldatud peatükis 3.2.1. Pressised on pressitud pressvormides. Enamus katsekehad on pressitud ühes pressvormis, mille katsekeha mõõtmed on väikesed. Suuremat pressist läheb vaja XRD analüüside tegemiseks. Vastavalt pressise suurusele tuleb lisada teatud kogus pulbrit. Vajalik kogus pulbrit kaalutakse ning valatakse matriitsi. Matriitsi valades tuleb jälgida, et pulber oleks jaotunud matriitsis ühtlaselt. Kõik katsekehad antud lõputöös on pressitud hüdraulilise pressiga, mille pressimissurve on 60 MPa. Pärast pressimist tuleb pressised märgistada, et pärast oleks lihtsam aru saada, millise katsekehaga on tegemist. Pressimise skeem on välja toodud seel 3.3.



Sele 3.3. Pressimise skeem

3.2.3. Vaakumpaagutus

Paagutamine [12] on pressiste termiline töötlemine erinevatel temperatuuridel vaakumis või kaitsva gaasi keskkonnas. Lõputöös on käsitletud pressiste paagutamist vaakumahjus nii vaakumis kui ka kaitsva gaasi keskkonnas. Paagutamine kujutab endast temperatuuri tõstmist paagutustemperatuurini, sellel hoidmist ja seejärel jahutamises toatemperatuurini. Paagutamise käigus moodustuvad kermiste omadused ja struktuur. Paagutamine optimaalsest kõrgemal temperatuuril viib karbiiditerade kiirele kasvule ning võivad tekkida mullid, mille põhjustab sideaine keemine. Liiga madal paagutustemperatuur võib tekitada suure jääkpoorsuse ja faasidevahelised nõrgad sidemed ning sellest tingituna langevad detailide mehaanilised omadused. Kermiste paagutamise kestvus lõpptemperatuuril võib olla 0,5 – 2 tundi ning sõltub detailide suurusest ja kogusest. Ei soovitata liiga pikka paagutusaega sellepärast, et paagutamise ajal võib muutuda keemiline koostis. Paagutamise käigus leiab aset süsiniku väljapõlemine ja sideaine lendumine. Vaakumpaagutuse üheks eripäraks on see, et kergelt lenduvad lisandid aurustuvad ning toimub gaaside eraldumine pooridest. Sellest

tingituna, et gaasid eralduvad pooridest, paranevad katsekehade mehaanilised omadused. Vaakum saavutatakse vaakumpumpade abil. Jahtumine ei ole kontrollitud, toimub koos ahjuga.

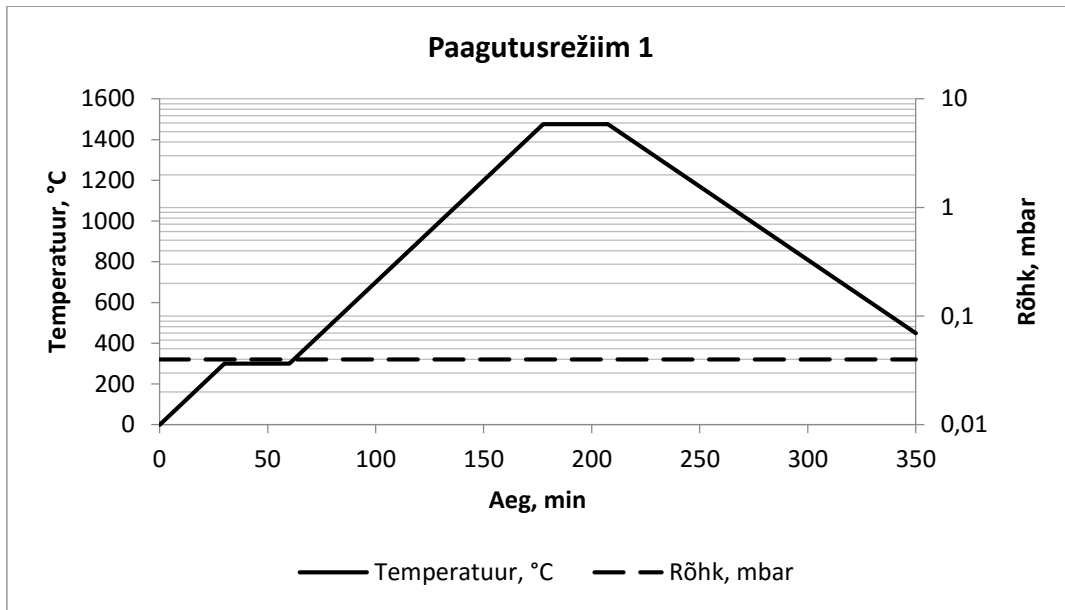
Oluline on vedela faasiga paagutamisel märgumisnurk, mida väiksem on märgumisnurk, seda paremini komponendid lahustuvad üksteises. Kõvasulamite paagutamine toimub ülevalpool kergemini sulava komponendi sulamistemperatuuri, milleks võivad olla Cr, Fe, Mn. Enne vedelfaaspaagutust on tardfaaspaagutus, kus toimuvad järgmised füüsikalised – keemilised protsessid [12]:

- plastifikaator põleb katsekehast välja;
- sisepingete vähenemine ning lõpuks kadumine;
- karbiid lahustub, seguneb sideaines;
- pressiste poorsus väheneb ning lisaks sellele kahanevad pressise mõõdud.

Vedelfaasiga paagutamise käigus toimuvad järgmised protsessid:

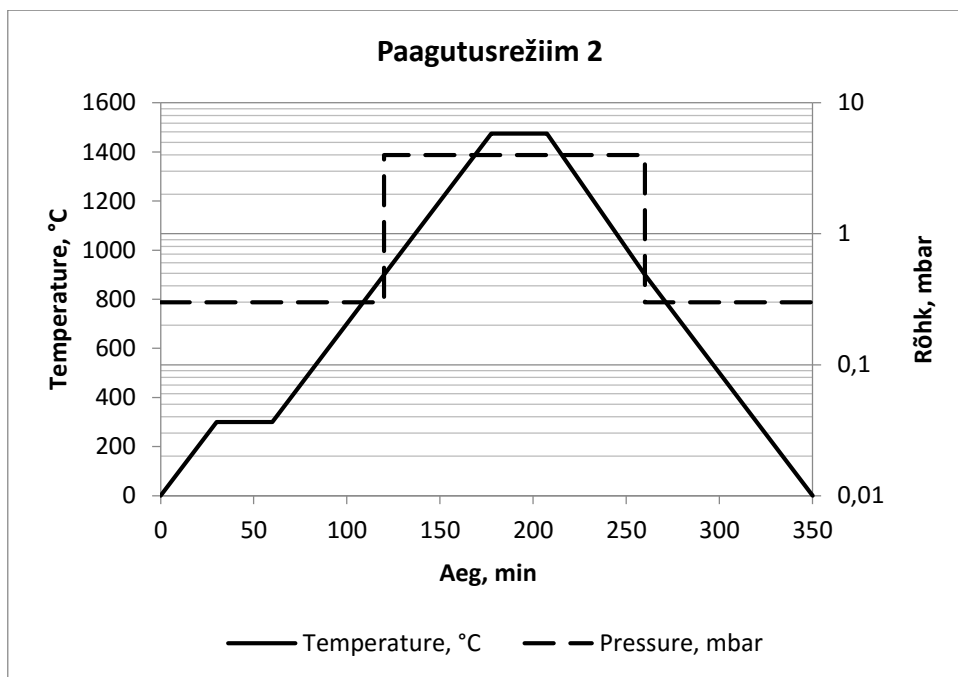
- karbiidiosakeste märgumine sideainega;
- karbiidi lahustumine sulametallis protsessi käigus;
- karbiidiosakeste ümberpaiknemine struktuuris;
- poorsuse kadumine ja pressise mõõtmete kahanemine;
- karbiiditerade kiire kasv;
- karbiidse struktuuri teke.

Antud lõputöös on kasutatud erinevaid paagutustemperatuure. Vaakumahjuks on kasutatud R.D.Webb RED Devil. Vaakumpaagutuse režiim 1 on välja toodud seel 3.4. Paagutused on tehtud 0,04 mbar juures. Alguses on tõstetud temperatuuri 300 kraadini 10 °C/min. Seejärel on seisutatud temperatuuri 300 °C juures 30 minutit. Hoitakse antud temperatuuril, et vajalikud protsessid jõuaksid ära toimuda, nagu näiteks plastifikaatori ja niiskuse eraldumine. Pärast seda tõstetakse temperatuuri 10 °C/min, kuni saavutatakse temperatuur 1475 °C. Temperatuuril 1475 °C hoitakse katsekeha 30 minutit sellepärast, et kõik termilised protsessid jõuaksid ära toimuda ning tekiks paremad kermiste lõppomadused ja struktuur. Seisutatakse veel seetõttu, et sideaine jõuaks paremini märguda karbiiditerade vahele ning tekiks ühtlasem ja tugevam struktuur. Seisutamise käigus vähenevad katsekeha poorid. Pärast seisutamist lastakse ahjul vabalt jahtuda.



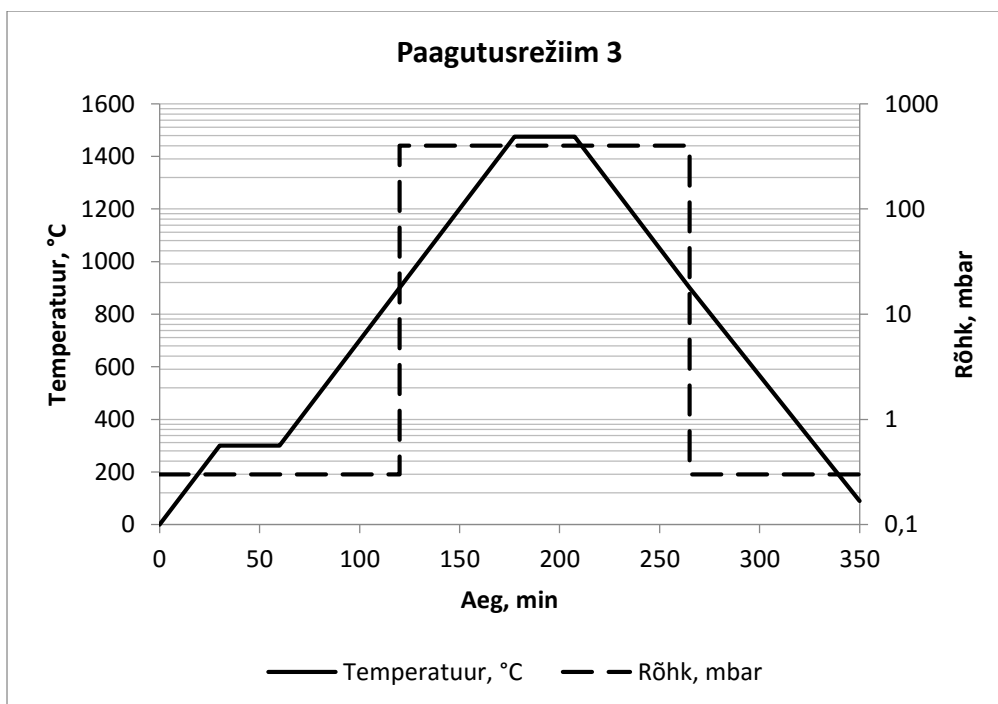
Sele 3.4. Paagutusrežiim 1. Vaakumpaagutus temperatuuril 1475 °C ja rõhul 0,04 mbar

Paagutusrežiim 2 on välja toodud seel 3.5. Paagutamise alguses tõstetakse temperatuuri 10 °C minutis, kuni temperatuurini 300 °C. Temperatuuri seisuatakse 300 °C juures 30 minutit. Edasi tõstetakse temperatuuri 10 kraadi minutis kuni 900 kraadini. 900 °C juures vähendatakse vaakum hetkega 4 mbar-i peale. Samal ajal kui vähendatakse vaakumit lastakse ahju argooni. Vaakum keskkonnast saab argooni keskkond. Edasi tõstetakse argooniga täidetud ahju temperatuur 1475 kraadini. Seejärel seisuatakse katsekehi temperatuuril 1475 kraadi 30 minutit ja edasi lastakse katsekehadel vabalt jahtuda kuni 900 kraadini. 900 °C juures hüppeliselt tõstetakse vaakum tagasi 0,3 mbar-i peale. Katsekeha jahtub edasi kuni toatemperatuurini koos ahjuga.



Sele 3.5. Paagutusrežiim 2. Temperatuuril 1475 °C, argoonis 4 mbar

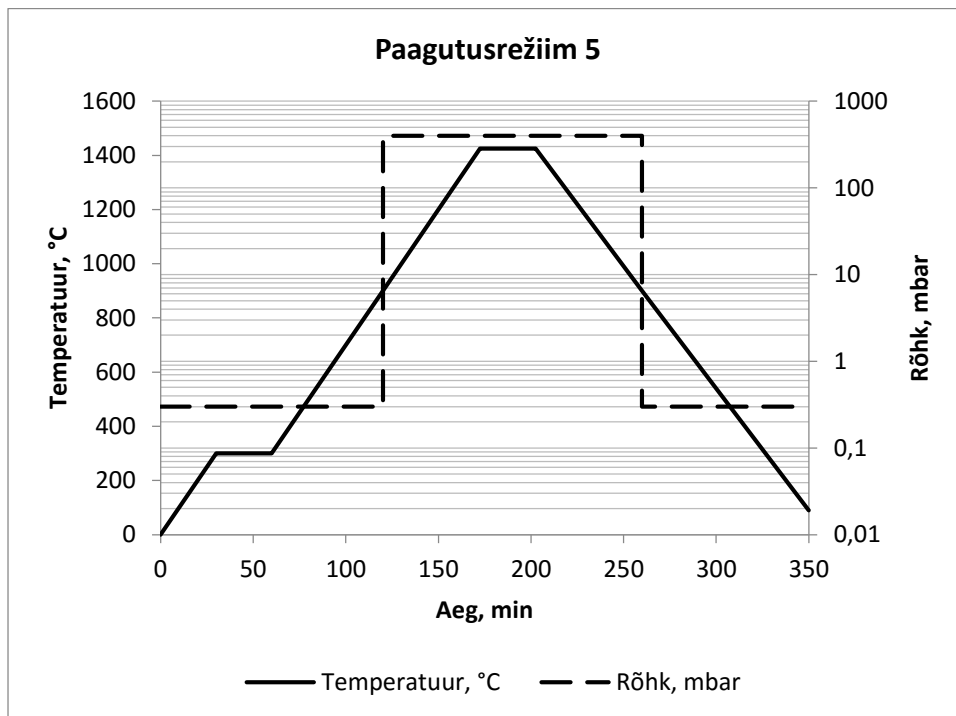
Paagutusrežiim 3 on välja toodud seel 3.6. Paagutusrežiim on sarnane paagutusrežiimile 2. Ainuke erinevus seisneb selles, et vaakum langetatakse 400 mbar-i peale. Paagutuskeskkonnaks on argooni alarõhk.



Sele 3.6. Paagutusreziim 3. Temperatuuril 1475 °C, argooniga rõhul 400 mbar

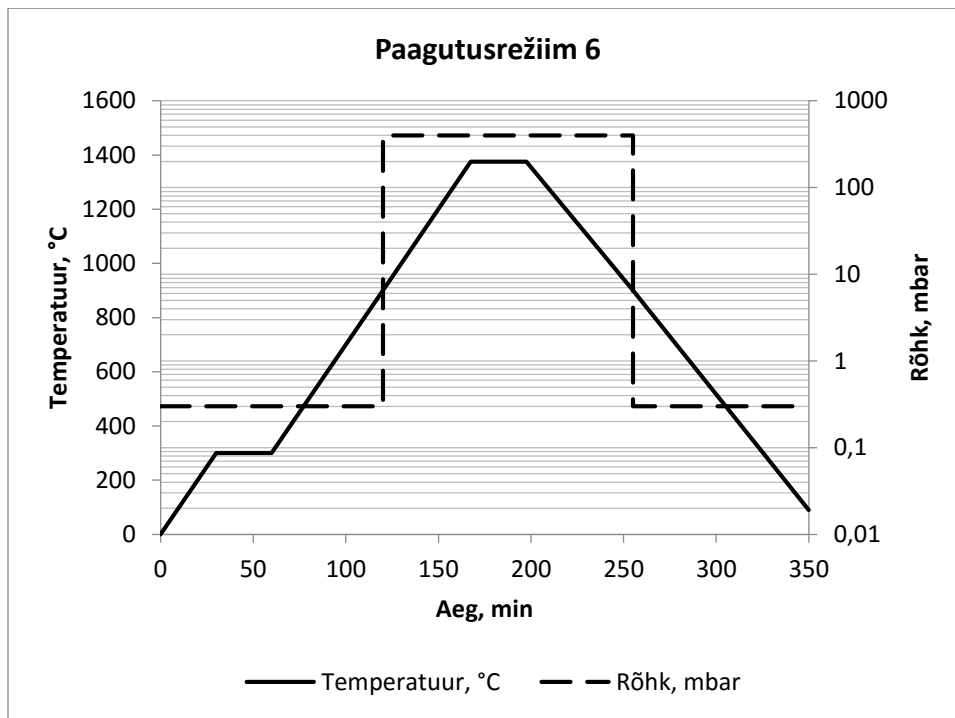
Paagutusrežiim 4 on sarnane paagutusrežiimile 2, mis on välja toodud seel 3.5. Paagutusrežiim temperatuuritõusult ja argooni lisamiselt vaakumis on sarnane režiimidele 2. Ainuke erinevus seisneb selles, et kogu paagutus on tehtud kapslis, et vähendada mangaani kadu vedelfaaspaagutuse käigus. Kapselsüsteem on välja toodud seel 3.9.

Paagutusrežiim 5 on välja toodud seel 3.7. Režiim sarnaneb paagutusrežiimile 3. Ainuke erinevus neil kahel on temperatuuris. Lõpptemperatuur, milleni minnakse on 1425 °C.



Sele 3.7. Paagutusrežiim 5. Temperatuuril 1425 °C, argoonis 400 mbar

Paagutusrežiim 6 on välja toodud seel 3.8. Režiim sarnaneb paagutusrežiimile 3, kuid ei kasutata kapselsüsteemi. Teine erinevus on temperatuuris. Lõpptemperatuur milleni minnakse on 1375 °C.



Sele 3.8. Paagutusrežiim 6. Temperatuuril 1375 °C, argoonis 400 mbar

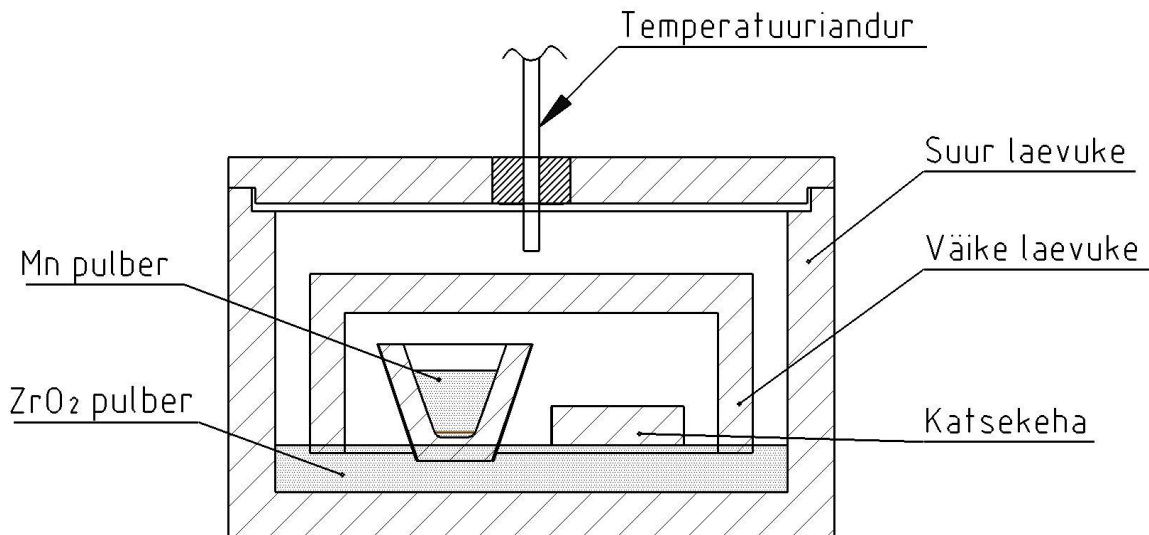
3.2.4. Paagutamine Ar keskkonnas

Paagutamine toimub inertses keskkonnas ehk antud juhul argooni keskkonnas. Katsekehade pulbrisevad sisaldavad suurel määral kroomi ja mangaani, mis paagutuse käigus väheneb. Kroom ja mangaan paagutuse käigus aurustuvad/lenduvad katsekehast välja ning eriti intensiivselt just vaakumpaagutuse puhul. Sellest tingituna langevad katsekehade korrosioonikindlus ja plastsusomadused. Kui kroomi sisaldus langeb alla 13 %, siis korrosioonikindlus jääb katsekehadel väga nõrgaks. Paagutamise käigus lastakse argooni vaakumahju, mis takistab kroomi ja mangaani lendumist/aurustumist. Argooni lisamine paagutamise käigus kõrgel temperatuuril parandab korrosioonikindlust ja plastsustingimusi [13].

3.2.5. Kapselsüsteem

Paagutamine toimub katsekeha ümber olevas grafiidist kapslis. Kapsel asetatakse vaakumahju ning kapsli sisse pannakse katsekeha. Kapselsüsteem on mõeldud selle jaoks, et takistada mangaani lendumist/aurustumist [14]. Kapsli sisse asetatakse veel mangaani pulbrit, mis paagutamise käigus lendub/aurustub kapsli sees. Kapsli sees lendudes/aurustudes tekib katsekeha ümber mangaaniga ümbritsetud pilv, mis katsekeha mangaani sisaldust säilitab.

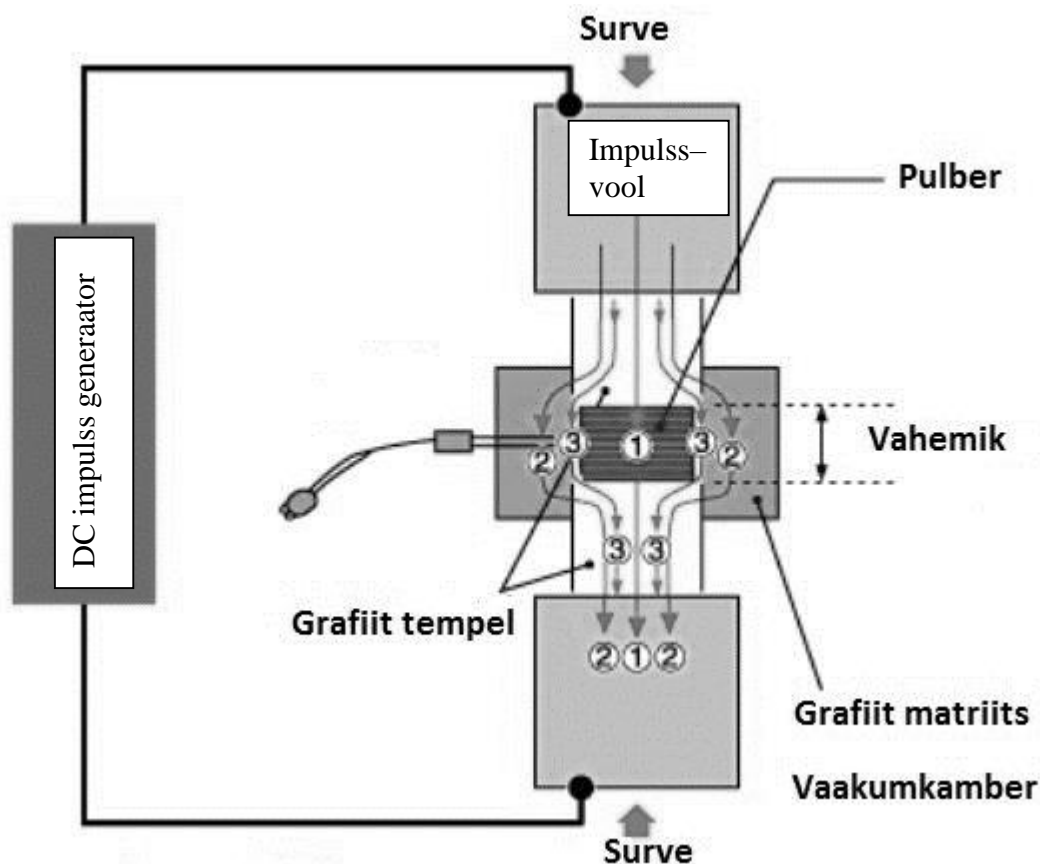
Katsekeha on paagutatud ZrO_2 alusel/pulbril, mida on kasutatud kõikidel teistel paagutustel. ZrO_2 pulbrit kasutatakse sellepärast, et pulber on inertne ning ei reageeri katsekehaga. Kapselsüsteem on näidatud seel 3.9.



Sele 3.9. Paagutamine kapselsüsteemis

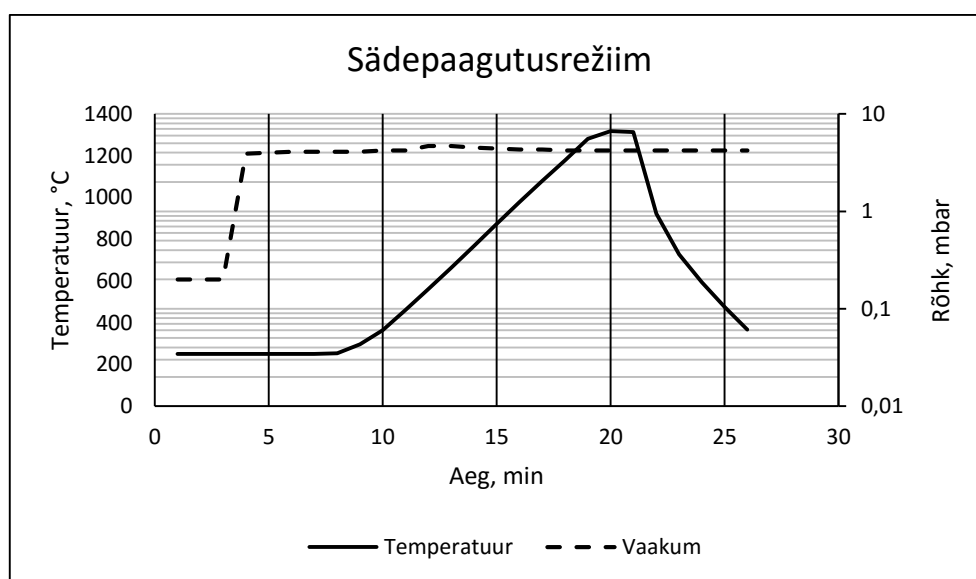
3.2.6. Sädepaagutus

Spark plasma sintering (SPS) ehk sädepaagutus on mitmeid kordi kiirem paagutus protsess kui vaakumahjus paagutades. Sädepaagutusega on võimalik katsekeha temperatuuri tõsta ja langetada kuni 1000 K/min. Põhiline eelis vaakumpaagutuse ees on ajavõit ning energia kokkuhoid. Protsess toimub järgmiselt: katsekehast lastakse pulseeriv vool läbi ning pressise paagutamisel toimuvad sädelahendused pulbriosakeste vahel. Pressvorm ja tempel on valmistatud grafiidist, mistõttu on nad head elektrijuhid. Kuumutamiseks kasutatakse madalpinge 1...10 V impulsse kestusega mõni millisekund ning voolutugevus on 1...10 kA. Laboris oleval seadmel on pressimisjõuks kuni 100 kN ja töötemperatuur ulatub 2200 kraadini [15]. Sädepaagutus on suure kuumutamise- ja jahtumiskiirusega, sellepärast on võimalik paagutusprotsess läbi viia lühikese ajaga ning sellest tulenevalt jääb paagutamisel toimuv terakasv minimaalseks. Sädepaagutus on näidatud seel 3.10 [16]. Sädepaagutusega on uuritud ühte pulbrisegu, milleks on 70TiC–AISI446Mn20Si4. Kõiki pulbrisegusid ei ole uuritud, sest põhiline eesmärk on katsed sooritada vaakumahjus. Sädepaagutus on lisatud tavaahjus paagutusele võrdluseks, et näha, kuidas käituvad samad pulbrisegud erinevates paagutusseadmetes.



Sele 3.10. Sädepaagutus protsess

SPS protsessi puhul kasutatakse paagutusrežiimi, mis on näidatud lisas 2 ning lihtsustatud graafik on näidatud seel 3.11. Paagutusaja kestuseks on 26 minutit. Paagutamise temperatuur tõuseb 1317 kraadini ning jõud, mida pressimiseks avaldatakse on 11 kN. Vaakum paagutusrežiimi alguses on 0,4 mbar-i ning paagutamise käigus on vaakum 4 mbar-i.



Sele 3.11. Sädepaagutusrežiim temperatuuril 1317 °C ja vaakumis 4 mbar

3.3. Uuringud

3.3.1. Skaneeriv elektronmikroskoopia

SEM [17] ehk skaneerivat elektronmikroskoopiat kasutatakse erinevate materjalide mikrostruktuuride uurimiseks. Antud meetodiga uuritakse materjali pinda ning skaneeritakse objekti kõrge energia elektronkiirtega. Elektronide ja aine vastasmõju toimel tekib rida analüütilisi signaale, mida kasutatakse katsekeha pinna topograafia kujutamiseks. Katsekeha pommitatakse elektronkiirtega ja tagasihajunud elektronid registreeritakse ning saadakse pinna topograafiline kujutis. Kujutis kuvatakse kineskoobi ekraanil. Kineskoobi ekraani igale punktile vastab uuritava objekti mingi punkt ning punkti heleduse määrab katsekeha vastava punkti signaali intensiivsus. Katsekehade mõõtmisel on hea, kui katsekeha on hea elektrijuht, sest see välistab häired ning ülekuumenemise. Töö toimub vaakumis. Suurenduste vahemik varieerub 10 kuni 500 000 korda. Lõputöös on kasutatud skaneerivat elektronmikroskoopi JOEL JSM 840A.

3.3.2. Energiadispersioonspektromeetria

Energiadispersioonspektromeetria (EDS) on tehnika, mis võimaldab uurida objekte analüütiliselt. Seadet kasutatakse uuritava katsekeha keemiliseks iseloomustamiseks elementide kaupa [18]. Ainet pommitatakse primaarsete elektronidega ning sellest tingituna väljub ainst kindla energiaga röntgenkiirgus. Ainst väljuv röntgenkiirgus on üheselt seotud aine koostisse kuuluvate keemiliste elementidega. Energiadispersioonspektroskoopia röntgenkiirguse detektoriks on liitiumiga legeritud ränikristall, mis on töövõimeline madalatel temperatuuridel. Sellest tingituna tuleb kasutada jahutit, milleks on vedeldatud lämmastik. Katsekeha pommitamisel laengutega erinevad röntgenkiired oma energia poolest ning tekitavad ränikristallis proportsionaalseid laenguimpulsse, mida registreeritakse. Sellest tingituna on võimalik kõiki keemilisi elemente määrata samaaegselt. Lõputöös on kasutatud energiadispersioonspektromeetria seadet JOEL JSM 840A.

3.3.3. Mehaanilised omadused

Kõvadus

Kõikide katsekehade kõvadused on määratud Vickersi [19] meetodi alusel. Vickersi meetod kujutab endast teemantpüramiidi sisse surumist uuritavasse materjali. Antud meetodiga on

sobilik määrata erinevate metallide või sulamite kõvadusi ning võimalik määrata õhukeste metallide kui ka ainult pinnakihi kõvadusi. Enamlevinudateks materjalideks, mida mõõdetakse, on pinded, tsementiitud materjalid, nitreeritud ja karastatud pinnad, kõvasulamid ning keraamika. Vickersi meetodi miinuseks on mõõdetava pinna kvaliteet. Mõõdetav pind peab olema poleeritud. Lõputöös uuritavate katsekehade pinnad on poleeritud. Lihvimiseks on kasutatud kolme erikaredusega teemant lihvetast vastavalt 70 µm, 9 µm ning kõige lõpus 3 µm. Pärast poleerimist asetatakse katsekehad ükshaaval mõõteseadmele Zwick BZ 25 ning mõõdetakse nende kõvadus. Katsekehade pinda surutakse neljatahuline püramiid tahkudevahelise nurgaga 136° ja jõuga 30 kgf ehk 296 N. Jälje diagonaalid mõõdetakse kasutades optilist mikroskoopi ning mõõteprogrammi Buehler Omnimet. Kõvadus *HV* on määratud järgmise valemi järgi:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F}{d^2} \cdot \sin \frac{\alpha}{2} = 0,185 \frac{F}{d^2}, \quad (3.1)$$

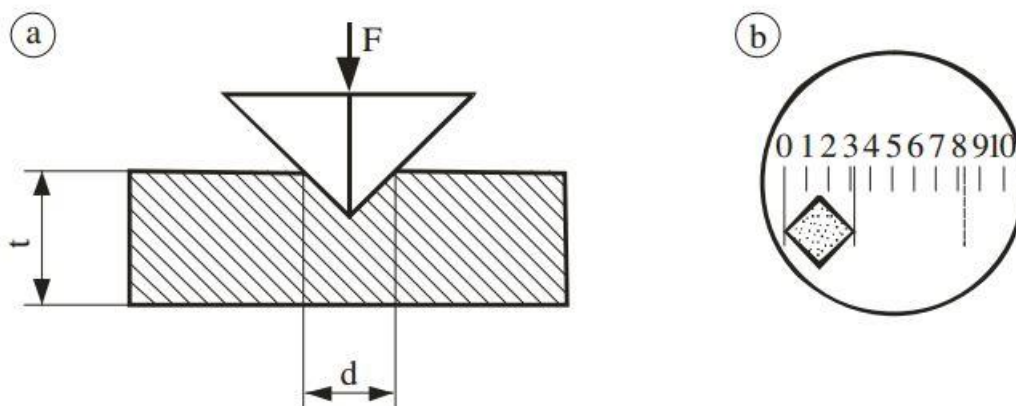
kus F – jõud N ,

S – jälje pindala mm^2 ,

α – püramiidi tahkudevaheline nurk 136°,

d – jälje diagonaal mm .

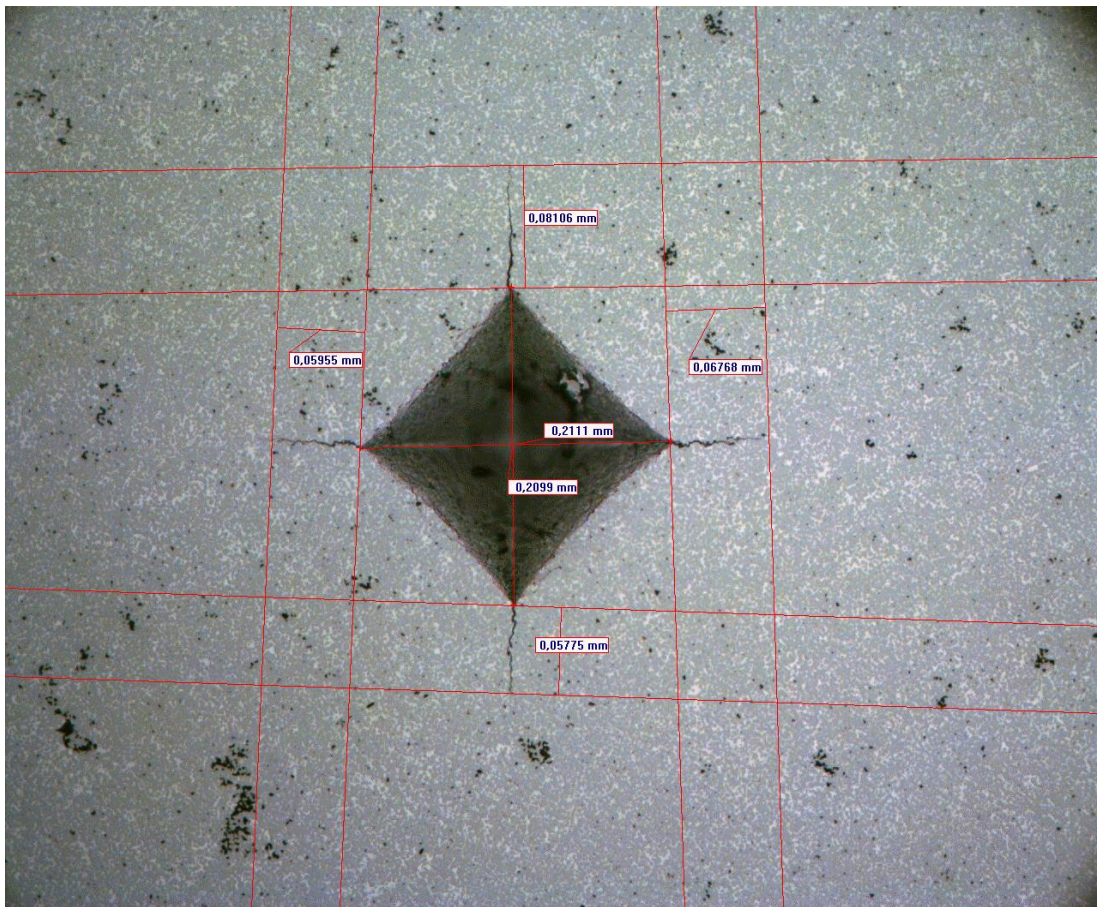
Pärast kõvaduse jälje tegemist uuritavasse pinda, tuleb mõõta tekkinud jälje diagonaalid. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks on mõõdetud viite erinevat jälge. Diagonaalide mõõtmine on näidatud seel 3.12.



Sele 3.12. Diagonaalide mõõtmine

Purunemissitkus

Materjali purunemissitkuse K_{Ic} määramiseks kasutan Evans meetodit [20]. Pärast kõvaduse mõõtmist on katsekehadel teemantpüramiidi jäljed olemas ning eraldi uusi jälgi purunemissitkuse mõõtmiseks vaja teha ei ole. Tekkinud jälgede nurkadesse on omakorda tekkinud praod ning nende pragude pikkused tuleb mõõta. Lisaks tekkinud pragude pikkustele tuleb mõõta ka diagonaalide pikkused tekkinud jäljel. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks on mõõdetud viite erinevat jälge. Pragude mõõtmise skeem on näidatud seel 3.13.



Sele 3.13. Pragude mõõtmise skeem purunemissitkuse määramiseks

Purunemissitkus K_{Ic} on leitav valemiga:

$$K_{Ic} = 0,16 \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \cdot \left(H \cdot a^{\frac{1}{2}}\right) \quad (3.2)$$

kus C – pragude pikkus jälje tippudes μm ,
 a – jälje keskmine diagonaali pikkus μm ,
 H – kõvadus MPa .

3.3.4. Korrosioonikindlus, massikadu, poorsus, keemiline koostis

Korrosioonikindlus

Katsekehade korrosioonikindlust on vaja katsetada, et teada saada, kas katsekehad korrodeeruvad või mitte. Kui antud pulbrisegeusid tahetakse kasutada ehtetööstuses, siis peab sulam olema korrosioonikindel. Inimene higistab pidevalt ning eritab läbi higi soolasid, mis panevad niklivabad sulamid korrodeeruma. Kõiki sulameid on katsetatud 3,5 protsendilises naatriumkloriid soolalahuses (NaCl). Katsekehad on asetatud soolalahusesse ning hoitud lahuses 72 tundi. Kui katsekehade pinnale tekivad roostelaigud, siis antud katsekehad ei ole korrosioonikindlad. Kui katsekehade pind ei muutu soolalahuses, siis on katsekeha korrosioonikindel.

Massikadu

Massikadu on leitud katsekehade kaalumise teel. Kõik pressitud katsekehad enne paagutust on ära kaalutud ning ülesse kirjutatud. Kui kõik vajalikud paagutused on tehtud, kaalutakse katsekehad uuesti üle. Esialgselt massist lahutatakse lõplik mass ning saadakse vastav väärtus. Massikaost arvestatakse välja plastifikaatori väljapõlemine.

Poorsus

Poorsust mõõdetakse skaneeriva elektronmikroskoopiaga (SEM). Antud katses on poorsuse mõõtmiseks kasutatud mikroskoopi JOEL JSM 840A. Meetodit on kirjeldatud peatükis 3.3.1.

Keemiline koostis

Keemiline koostis on määratud EDS meetodil. Antud katses on keemilise koostise määramiseks kasutatud mikroskoopi JOEL JSM 840A. Meetodit on kirjeldatud 3.3.2 peatükis.

Tihedus

Tihedus on mõõdetud seadmega Mettler Toledo ME204. Tiheduse mõõtmiseks kasutatakse Archimedese meetodit. Ühte katsekeha on mõõdetud viis korda, et saada võimalikult täpsed tulemused. Pärast arvutust annab seade vastava väärtuse g/cm^3 .

3.3.5. Röntgendifraktsioon analüüs

Röntgendifraktsioon (XRD) on meetod kristalliliste ainete uurimiseks [21]. Põhineb röntgenkiirguse omadusel käituda samaaegselt laine- ja aineosakestena, mille tulemusena saadakse infot kristalliliste materjalide struktuuri kohta. Röntgendifraktsioontehnika on mittedestruktiivne ning põhiline kasutusala on ühendite identifitseerimine ning kirjeldamine vastavalt nende difraktsiooni mustritele. Difraktsioon toimub aatomitasanditelt. Antud meetodiga võib määrata järgmisi parameetreid [22]:

- otsitava materjali kristallvõres olevate aatomite tüüpi, aatomite koordinaate võres ja soojusvõnkumise amplituuti;
- kristallilise võre tüüpi ja võrekonstante;
- uuritava detaili faasilist koostist ja faaside protsendilist sisaldust;
- monokristallide orientatsiooni;
- polükristalliliste ainete kristallitide keskmisi suurusid;
- makropingete suurust ja jaotust uuritavas detailis;
- tekstuuri iseloomu uuritava detaili pinnal.

Tulemused saadakse difraktogrammil. Mida keerukam on kristall, seda keerukamad on ka difraktogrammid. Lõputöös on uuringute tegemiseks kasutatud röntgendifraktomeetrit Bruker D5005 ning antud seadmega on uuritud sulamite faasilist koostist.

4. SAADUD TULEMUSED

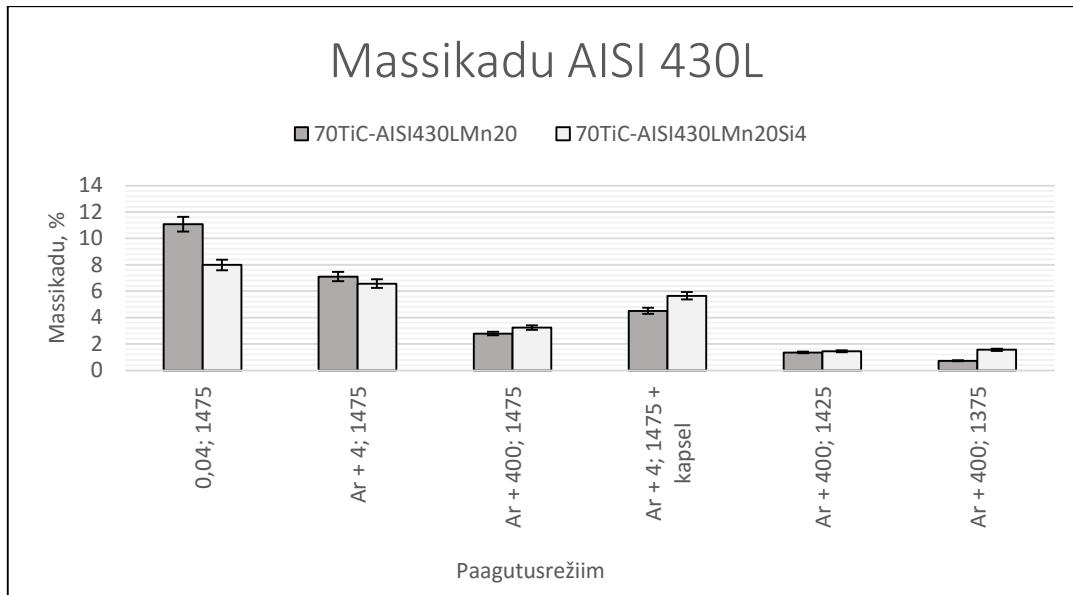
4.1. Massikadu

Massikaod on arvatud iga sulami kohta eraldi ning neid on katsetatud erinevatel paagutusrežiimidel. Sulamite massikao protsent on välja toodud tabelis 4.1.

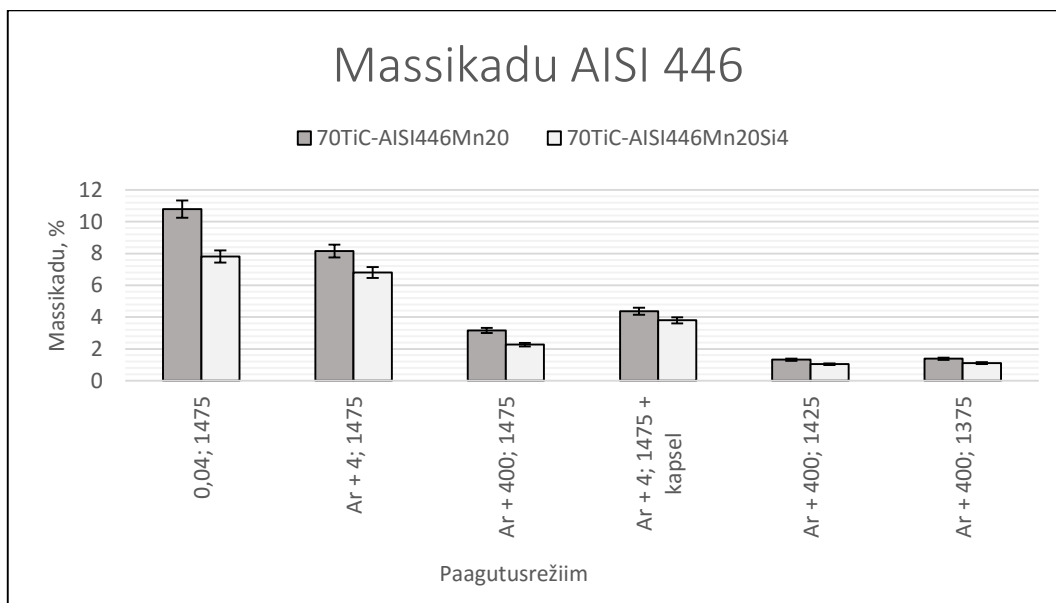
Tabel 4.1. Sulamite massikadu

Paagutamine mbar; °C	Massikadu %			
	70TiC– AISI430LMn20	70TiC– AISI430LMn20Si4	70TiC– AISI446Mn20	70TiC– AISI446Mn20Si4
Režiim 1 0,04; 1475	11,08	7,99	10,79	7,81
Režiim 2 Ar + 4; 1475	7,11	6,57	8,15	6,81
Režiim 3 Ar + 400; 1475	2,79	3,24	3,16	2,27
Režiim 4 Ar + 4; 1475 + kapsel	4,51	5,65	4,37	3,8
Režiim 5 Ar + 400; 1425	1,36	1,44	1,32	1,04
Režiim 6 Ar + 400; 1375	0,73	1,56	1,38	1,11

Parema ülevaate saamiseks on massikao protsendid jagatud tulpdiaagrammidesse. Seel 4.1 on võrreldud AISI 430L erinevaid sulameid ning seel 4.2 on võrreldud AISI 446 sulameid.



Sele 4.1. Terasega AISI 430L legeeritud kermiste massikadu



Sele 4.2. Terasega AISI 446 legeeritud kermiste massikadu

Seledelt 4.1 ja 4.2 on näha, et massikao näitajad on kõigil sulamitel üpriski sarnased. Kõige suuremat mõju massikaole avaldab paagutusrežiim 1, kus temperatuur on 1475 °C ning vaakum on 0,04 mbar-i. Režiim 1 on ainuke, millele ei ole lisatud argooni. Tulpdiaagrammidelt näeme, et kõigil neljal sulamil on kõige suurem massikadu just režiimil 1. Massikadu tuleneb sellest, et mangaan lendub/aurustub tänu suurele vaakumile ja temperatuurile. Antud režiimil tuleks veel tähele panna seda, et pulbritel, millele on lisatud räni, on massikadu väiksem kui pulbritel, millel räni puudub. Võime järeldada sellest, et räni

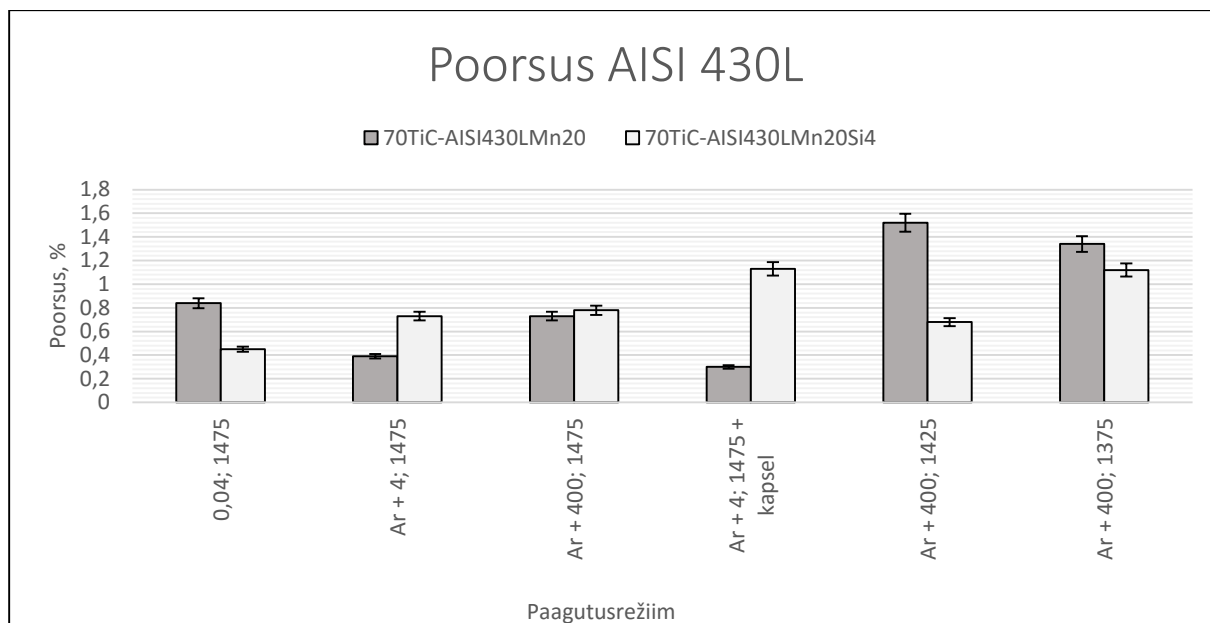
takistab mangaani aurustumist mingil määral. Tulpdiagrammidelt võime veel välja lugeda, et mida madalam on vaakum, seda väiksem on katsekehade massikadu. Argooni lisamisel paagutuskeskkonda väheneb ka vaakumi tase. Argooni lisamine vaakumkeskkonda takistab mangaani lendumist suurel määral ning sellest tingituna on massikadu argooni lisamisel väiksem. Kindlasti üheks massikao mõjuriks on paagutustemperatuur. Nagu näeme diagrammidelt, siis kahel viimasel paagutusrežiimil 5 ja 6 on massikadu kõige minimaalsem. Režiimide 5 ja 6 vedelfaaspaagutus toimub temperatuuridel 1425 °C ja 1375 °C. Madalamatel temperatuuridel ei ole pulbrite komponentide lendumine nii intensiivne ning massikadu on minimaalne.

4.2. Poorsus

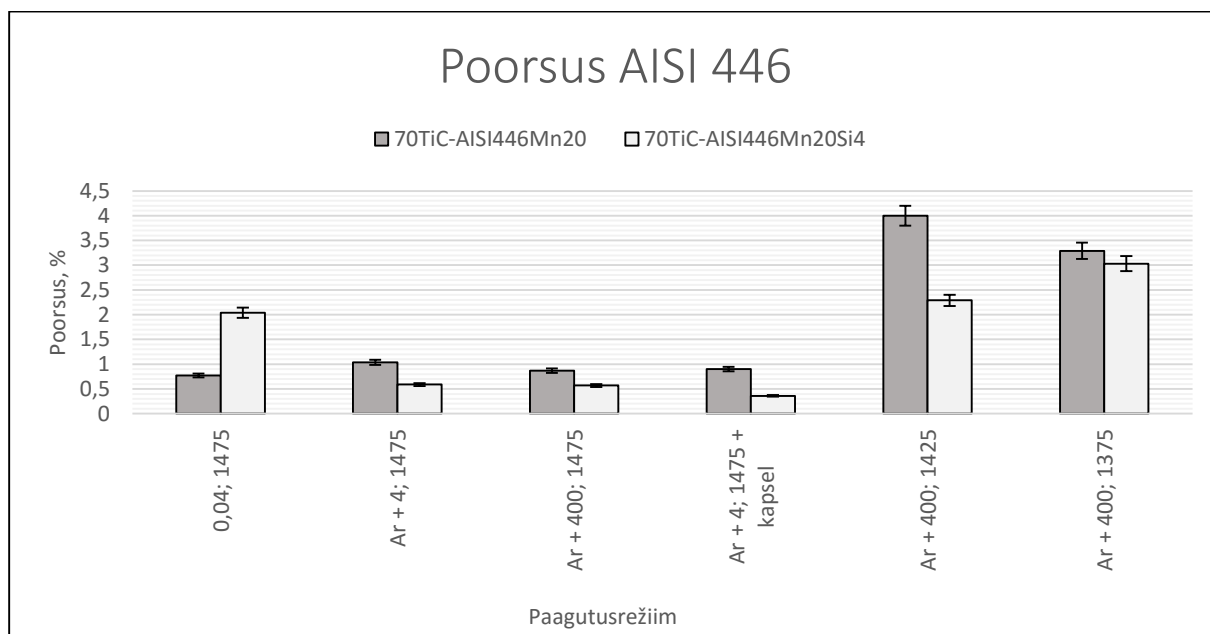
Poorsuse andmed on välja toodud tabelis 4.2. Tabelis 4.2 on näha sulamite võrdlust erinevatel paagutusrežiimidel. Parem ülevaade on näidatud seel 4.3, kus on kirjeldatud sulamit sideainega AISI 430L ja seel 4.4, kus on kirjeldatud sulamit sideainega AISI 446.

Tabel 4.2. Sulamite poorsus

Paagutamine mbar; °C	Poorsus %			
	70TiC– AISI430LMn20	70TiC– AISI430LMn20Si4	70TiC– AISI446Mn20	70TiC– AISI446Mn20Si4
Režiim 1 0,04; 1475	0,84	0,45	0,77	2,04
Režiim 2 Ar + 4; 1475	0,39	0,73	1,04	0,59
Režiim 3 Ar + 400; 1475	0,73	0,78	0,87	0,57
Režiim 4 Ar + 4; 1475 + kapsel	0,30	1,13	0,90	0,36
Režiim 5 Ar + 400; 1425	1,52	0,68	4,00	2,29
Režiim 6 Ar + 400; 1375	1,34	1,12	3,29	3,03



Sele 4.3. Terasega AISI 430L legeritud kermiste poorsus



Sele 4.4. Terasega AISI 446 legeritud kermiste poorsus

Seledelt 4.3 ja 4.4 näeme, et kõige pooremad sulamid on saadud paagutusrežiimidega 5 ja 6, millel on madalam paagutustemperatuur võrreldes teiste sulamitega. Paagutamise käigus ei ole pulbriosakesed omavahel täielikult kokku paakunud/märgunud. Madalal temperatuuril ei jõua sideaine minna täielikult vedelfaasi ning sellest tingituna sideaine ei jõua kõiki poore aatomitega täita. Sellest tingituna jäävad poorid katsekeha sisse. Kui omavahel võrrelda sulameid, mis on paagutatud 1425 kraadi ja 1375 kraadi juures, on sulam, mille sideaine on

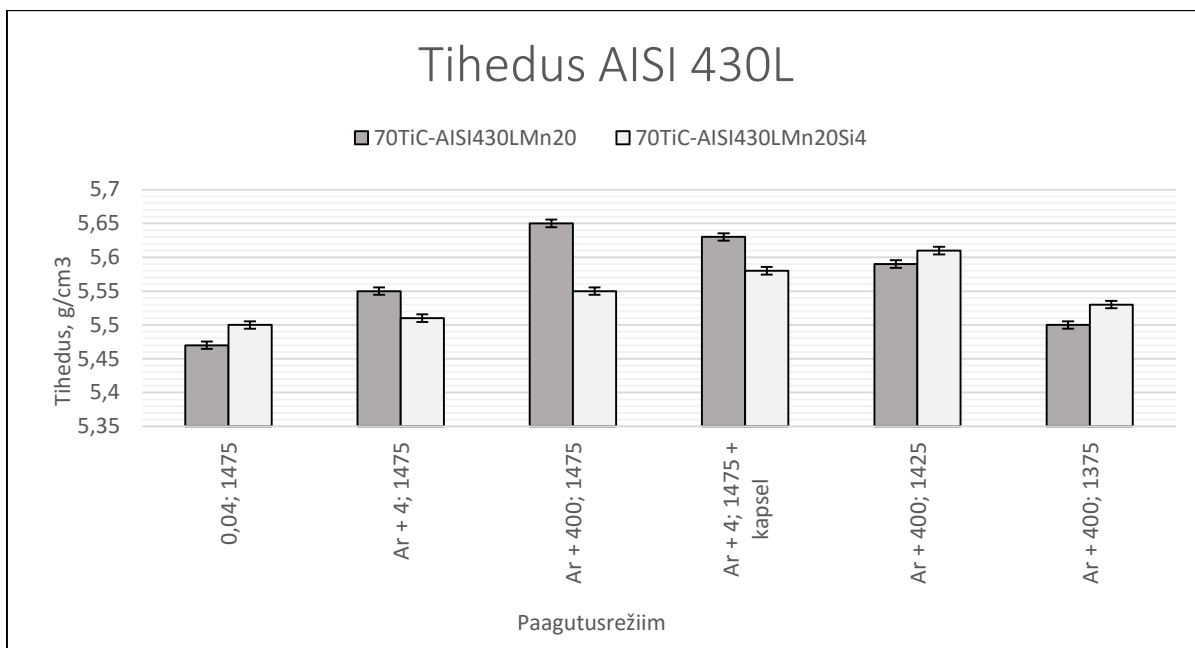
AISI 430L, vähem poorsem kui sulam, mis sisaldab AISI 446 sideainet. Sulamid sideainega AISI 446 on suurema kroomisisaldusega ning kas suurem kroomisisaldus mõjutab kuidagi poorsust, jääb juba edasiste uuringute kanda. Üks väiksematest poorsustest on saavutatud paagutusrežiimiga 4, mis on tehtud kapselsüsteemis. Kapsel ei lase mangaanil lenduda ja sellest tingituna täituvad poorid aatomitega, mis märguvad ja paakuvad omavahel kokku. Lõputöös püstitatud eesmärk, et kermiste poorsus ei tohi ületada ühte protsenti, on saavutatud enamuse sulamitega. Sulamid, mis on paagutatud madalatel paagutustemperatuuridel ja madala vaakumiga, on poorsed. Kõrgel temperatuuril ja suurel vaakumil paagutatud 70TiC–AISI446Mn20Si4 sulam on samuti liiga poorne ning ei mahu ühe protsendi sisse.

4.3. Tihedus

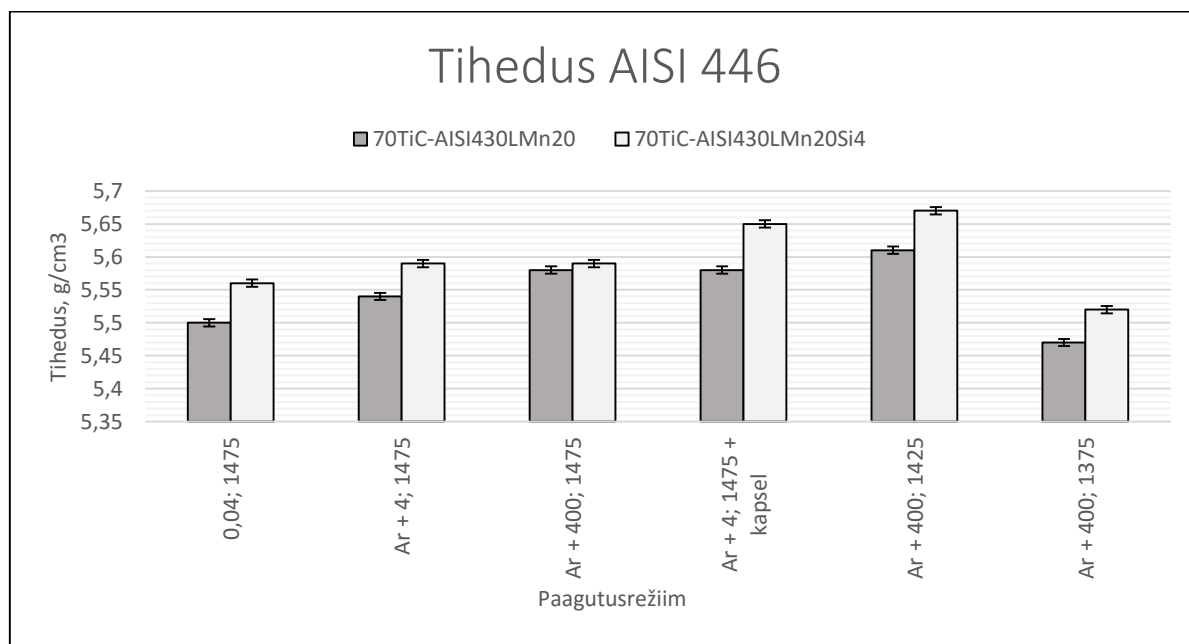
Sulamite tihedus on välja toodud tabelis 4.3. Sulamite tiheduste võrdlevad tulpdiaграмmid on välja toodud seel 4.5 ja seel 4.6.

Tabel 4.3. Sulamite tihedused erinevatel paagutusrežiimidel

Paagutamine mbar; °C	Tihedus g/cm^3			
	70TiC– AISI430LMn20	70TiC– AISI430LMn20Si4	70TiC– AISI446Mn20	70TiC– AISI446Mn20Si4
Režiim 1 0,04; 1475	5,48	5,50	5,50	5,56
Režiim 2 Ar + 4; 1475	5,55	5,51	5,54	5,59
Režiim 3 Ar + 400; 1475	5,65	5,55	5,58	5,59
Režiim 4 Ar + 4; 1475 + kapsel	5,63	5,58	5,58	5,65
Režiim 5 Ar + 400; 1425	5,59	5,61	5,61	5,67
Režiim 6 Ar + 400; 1375	5,50	5,53	5,47	5,52



Sele 4.5. Kermiste tihedused erinevatel paagutusrežiimidel sideainega AISI 430L



Sele 4.6. Kermiste tihedused erinevatel paagutusrežiimidel sideainega AISI 446

Tulpdiaagrammidelt näeme, et kõige suurem tihedus on sulamil 70TiC–AISI446Mn20Si4. Antud sulamit on paagutatud režiimil 5. Kõige väiksema tihedusega sulam on 70TiC–AISI446Mn20, mis on paagutatud režiimil 6. Tabelist 4.3 näeme, et tihedused on katsekehadel üpriski sarnased. Tiheduse kõikumised on minimaalsed. Lõputöö üheks eesmärgiks oli valmistada kermis, mille tihedus oleks väiksem terase tihedusest, mis on 7,8 g/cm³. Pulbermetallurgilisel teel valmistatud TiC–baasil kermised on tiheduselt väiksemad

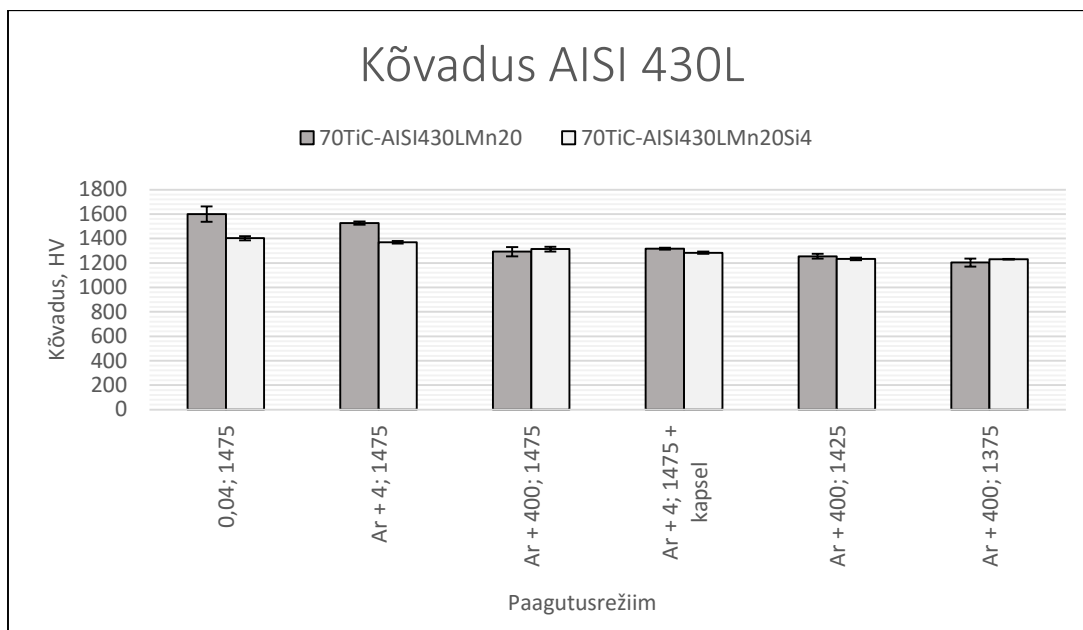
ning selletõttu ka kergemad. Sellest lähtuvalt saavad allergikud kanda kergemaid ehteid ja ilutooteid.

4.4. Kõvadus

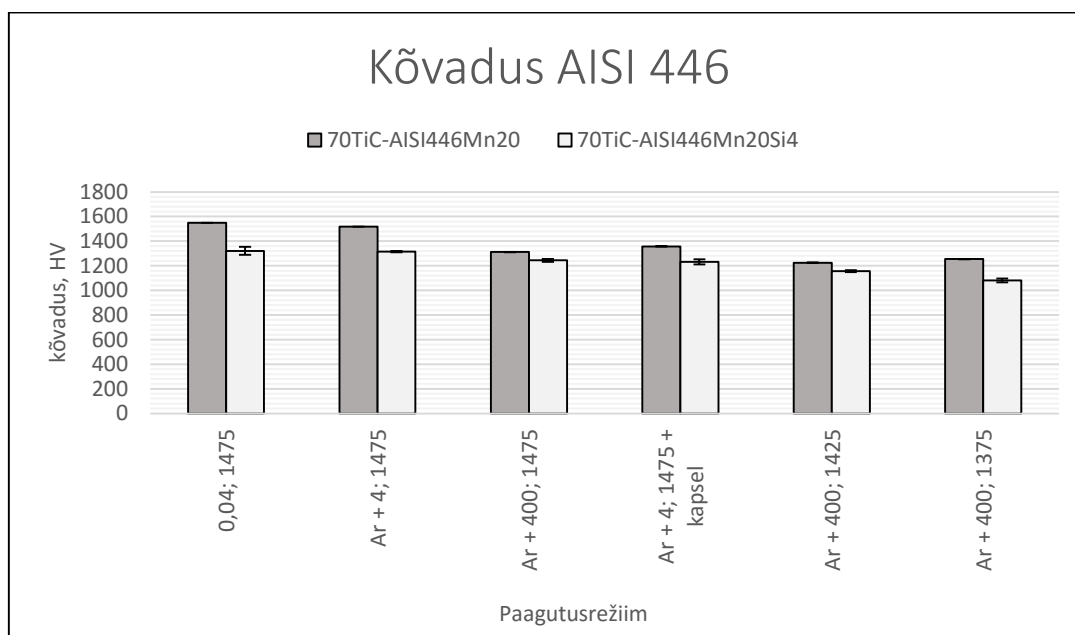
Sulamite kõvadused on välja toodud tabelis 4.4. Parema ülevaate saamiseks on sideaine AISI 430L kõvadused välja toodud seel 4.7 ning sideaine AISI 446 kõvadused seel 4.8.

Tabel 4.4. Sulamite kõvadused erinevatel paagutusrežiimidel

Paagutamine mbar; °C	Kõvadus HV ₃₀			
	70TiC– AISI430LMn20	70TiC– AISI430LMn20Si4	70TiC– AISI446Mn20	70TiC– AISI446Mn20Si4
Režiim 1 0,04; 1475	1599	1402	1549	1321
Režiim 2 Ar + 4; 1475	1527	1369	1518	1315
Režiim 3 Ar + 400; 1475	1293	1313	1312	1244
Režiim 4 Ar + 4; 1475 + kapsel	1317	1284	1357	1232
Režiim 5 Ar + 400; 1425	1255	1233	1225	1156
Režiim 6 Ar + 400; 1375	1203	1231	1254	1081



Sele 4.7. TiC–baasil kermiste kõvadus erinevatel paagutusrežiimidel sideainega AISI 430L



Sele 4.8. TiC–baasil kermiste kõvadus erinevatel paagutusrežiimidel sideainega AISI 446

Seledelt 4.7 ja 4.8 näeme, et kõige parema kõvaduse näitajaga on sulamid, mis on paagutatud 1475 °C juures 0,04 millibaarises vaakumis. Sulamid on sellepärast heade kõvadus näitajatega, et vaakum on režiimil 1 kõige suurem. Suurem vaakum soodustab vedelas olekus osakeste märgumist paremini ning kõrges vaakumis on mangaani, kroomi ja räni lendumise/aurustumise tulemusena vähenenud sideaine protsent. Seega on karbiidset faasi rohkem ning seeläbi tõuseb ka kermiste kõvadus ja väheneb purunemissitkus. Kõige madalam

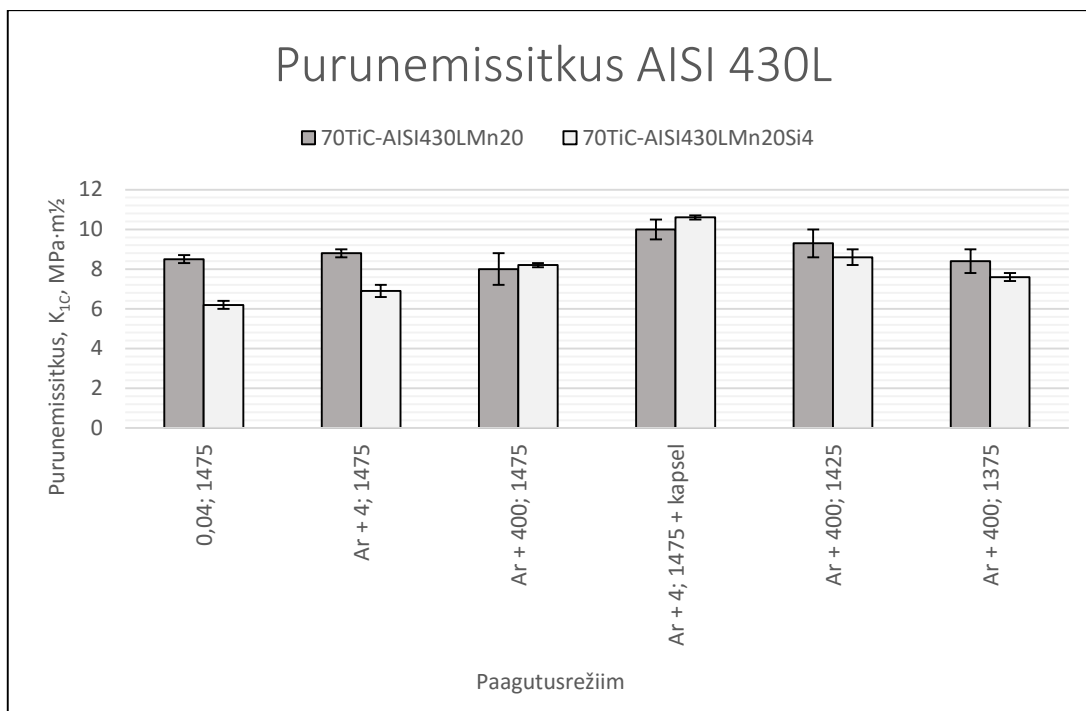
kõvadus on katsekehadel, mis on paagutatud režiimil 5 ja 6. Antud režiimidel on kõige madalam paagutustemperatuur ning väikene vaakum. Madalal temperatuuril osakesed ei märgu nii hästi ning sulami struktuur jääb nõrk. Samuti võib graafikute järgi järeldada seda, et räni lisamine pulbrisegudele vähendab kõvadus omadusi, kuid suurendab plastsus omadusi. Lähteülesandes püstitatud eesmärk, et kermiste kõvadus peab olema suurem kvartslüüva omast 1200 HV, on täidetud. Enamus katsekehi on ületanud püstitatud eesmärgi, välja arvatud sulam 70TiC–AISI446Mn20Si4 madalamatel paagutustemperatuuridel. See on tingitud sellest, et paagutustemperatuur on jäänud vedelfaasi jaoks liiga madalaks ning keemilised elemendid ei ole omavahel korralikult märgunud.

4.5. Purunemissitkus

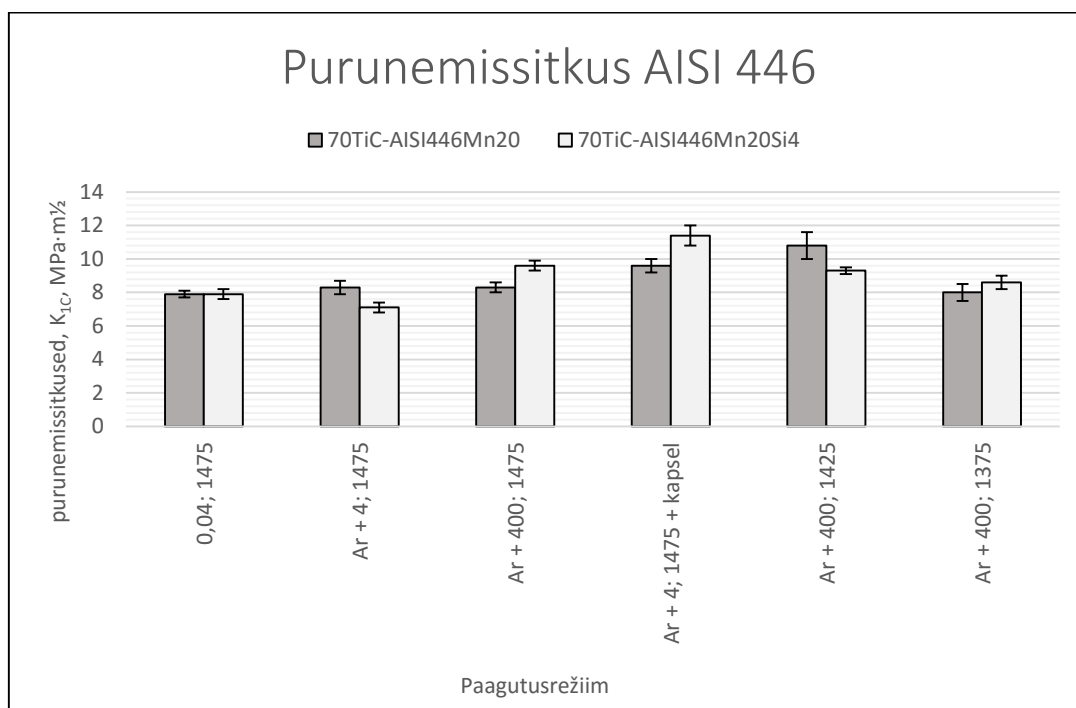
Purunemissitkused erinevatel paagutusrežiimidel on välja toodud tabelis 4.5. Seel 4.9 on välja toodud sideaine AISI 430L purunemissitkused ja seel 4.10 on välja toodud sideaine AISI 446 purunemissitkused.

Tabel 4.5. Purunemissitkus

Paagutamine mbar; °C	Purunemissitkus K_{IC} , MPa·m ^{1/2}			
	70TiC– AISI430LMn20	70TiC– AISI430LMn20Si4	70TiC– AISI446Mn20	70TiC– AISI446Mn20Si4
Režiim 1 0,04; 1475	8,5	6,2	7,9	7,9
Režiim 2 Ar + 4; 1475	8,8	6,9	8,3	7,1
Režiim 3 Ar + 400; 1475	8,0	8,2	8,3	9,6
Režiim 4 Ar + 4; 1475 + kapsel	10	10,6	9,6	11,4
Režiim 5 Ar + 400; 1425	9,3	8,6	10,8	9,3
Režiim 6 Ar + 400; 1375	8,4	7,6	8,0	8,6



Sele 4.9. Kermiste purunemissitkus erinevatel paagutusrežiimidel sideainega AISI 430L



Sele 4.10. Kermiste purunemissitkus erinevatel paagutusrežiimidel sideainega AISI 446

Kui võrrelda omavahel erineva sideainega sulameid, siis võime järeldada, et sideainega AISI 446 sulamid on sitkema kui sideainega AISI 430L sulamid. Kõige paremad sitkuse näitajad on saavutatud paagutusrežiimiga 4, kus lisaks argoonile on kogu protsess toimunud kapslis.

Kapsel ja argoon ei lase sideaine osakestel ära lenduda/aurustuda ning sellest tingituna on katsekehad plastsemad. Kõige vähem plastsemad sulamid on paagutatud suures vaakumis ning ilma argoonita ehk paagutusrežiimiga 1. Kõrge temperatuuri tõttu on purunemissitkus väiksem, mis muudab sulami hapramaks. Ülesande püstituses seatud eesmärk, et sulami purunemissitkus peab olema $K_{IC} \geq 6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, on saavutatud kõikide sulamitega ning režiimidega, välja arvatud sulam 70TiC–AISI430LMn20Si4 paagutusrežiimil 1.

4.6. Korrosioonikindlus

Kermiste korrosioonikindlust katsetati soolalahuses ning pärast 72 tundi saadi tulemused. Kõik katsekehad, mis soolalahusesse asetati, hakkasid korrodeeruma ning antud kermiste korrosioonikindlust ei õnnestunud saavutada. Katsekeha, mis on hakanud korrodeeruma on näidatud seel 4.11.

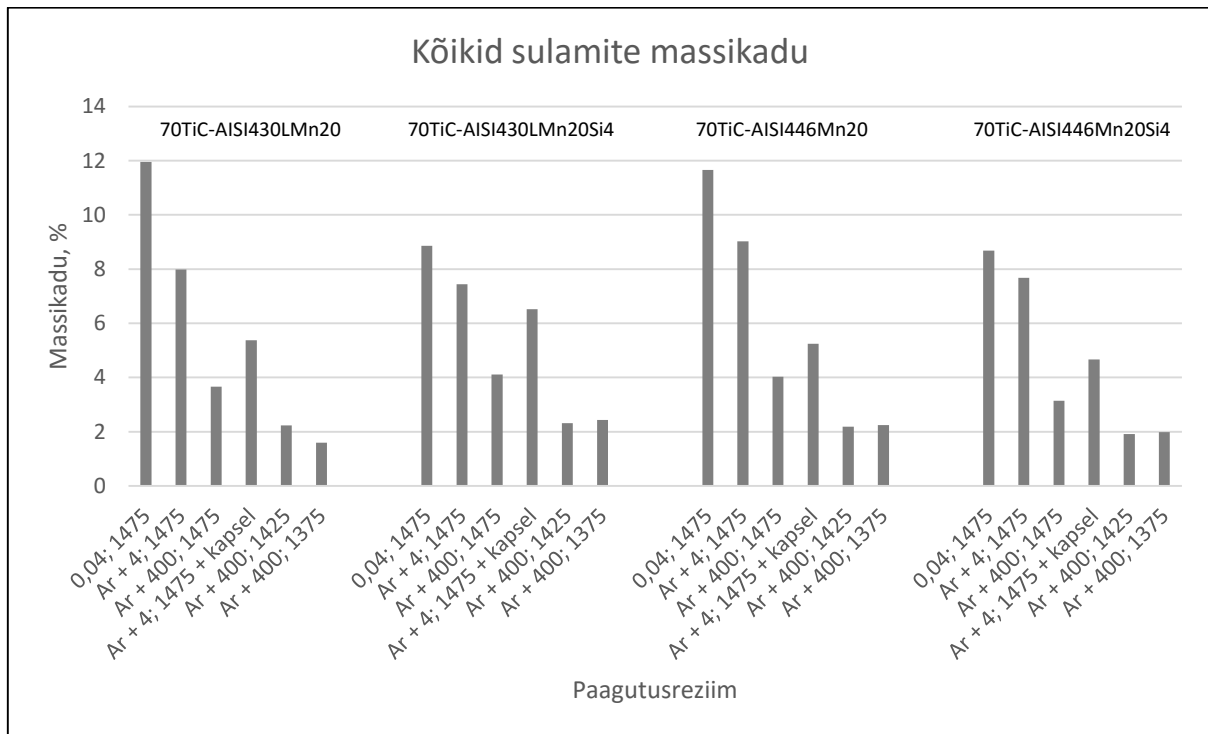


Sele 4.11. Korrodeerunud katsekeha pärast 72 tunnist soolalahust

4.7. Kermiste võrdlus

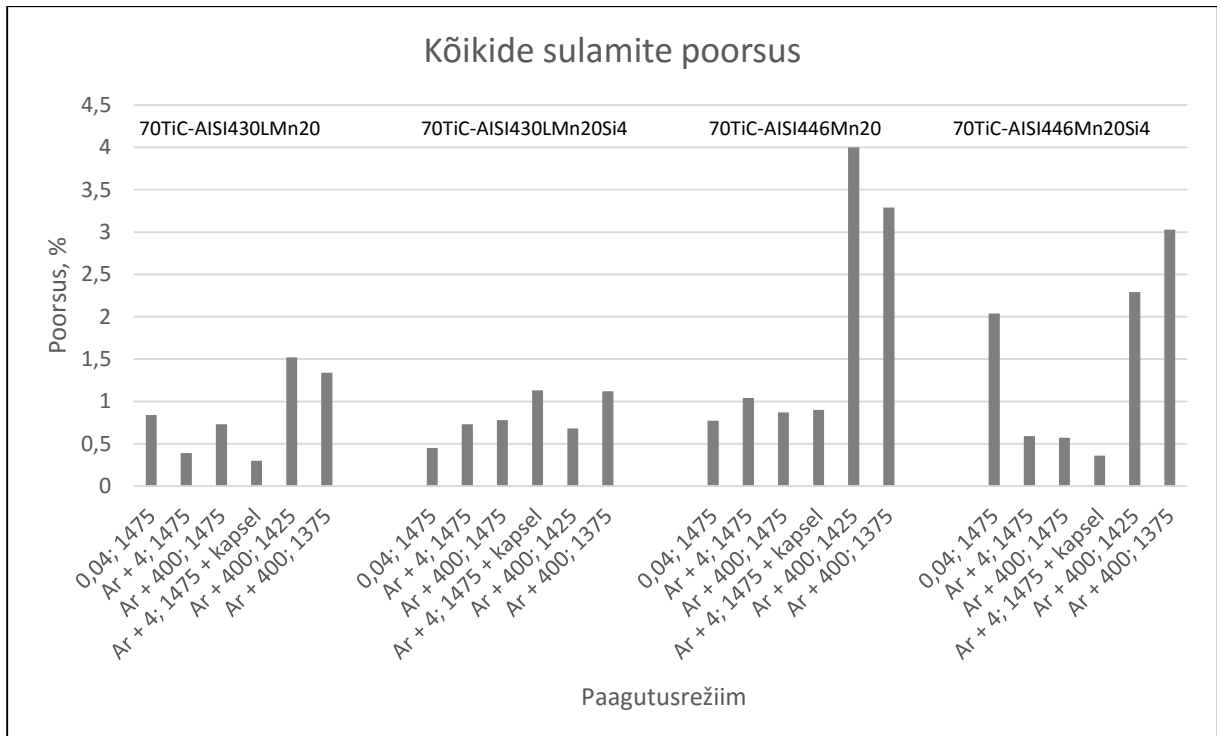
Seel 4.12 on välja toodud vaakumahjus paagutatud sulamite massikao võrdlus. Võrdlus on tehtud selleks, et saada paagutatud sulamitest parem ülevaade. Nagu näeme seelt 4.12, siis massikadu on kõige suurem 0,04 millibaarise vaakumi juures, mis on üpriski loogiline. Suurema vaakumi korral sideaine ühendid, nagu mangaan ja kroom, lenduvad/aurustuvad paagutusprotsessi käigus, mille tõttu sulami mass väheneb. Kõige väiksem massikadu on

kõige madalamal paagutus temperatuuril sellepärast, et kroom ja mangaan aurustuvad/lenduvad minimaalselt ning sulam säilitab oma ligilähedase kaalu algele.



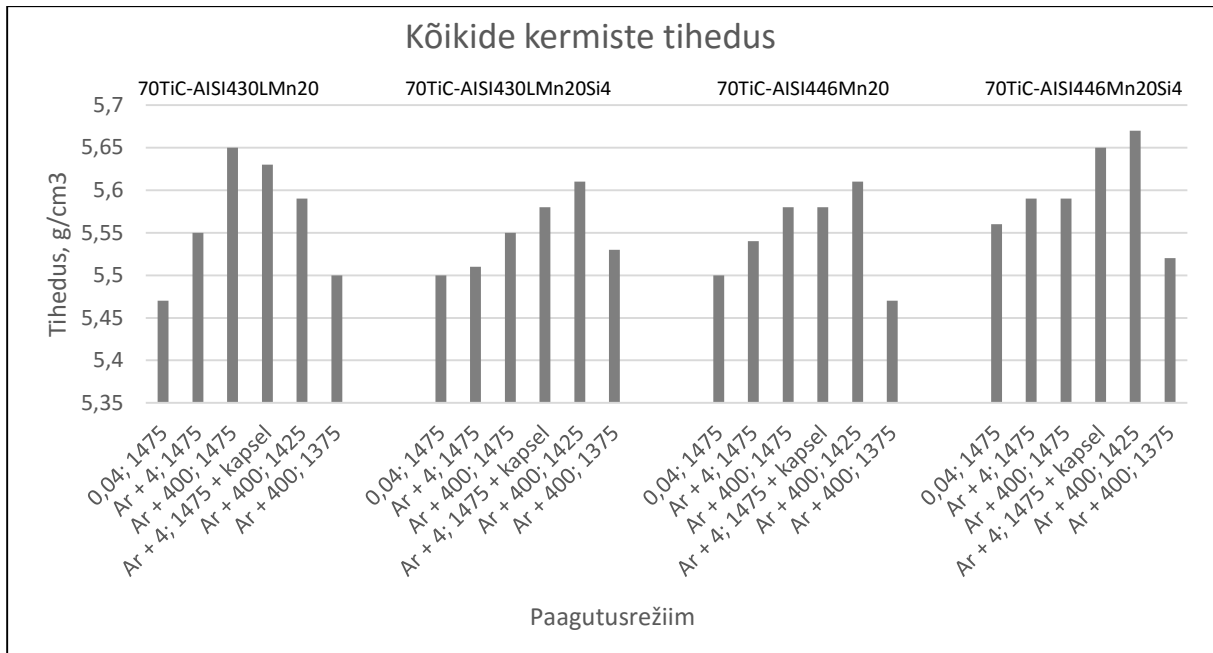
Sele 4.12. Paagutuskeskkonna mõju kõikide sulamite massikaole

Selel 4.13 on näha sulamite poorsuse võrdlust. Nagu näeme selelt 4.13, siis kõige suurem poorsus on madalamatel temperatuuridel ning väikeses vaakumis. Poorsed on sulamid sellepärast, et madalal temperatuuril ei jõua sideaine ühtlaselt märguda kõvade osakeste vahele ning kõik poorid ei jõua täituda aatomitega.



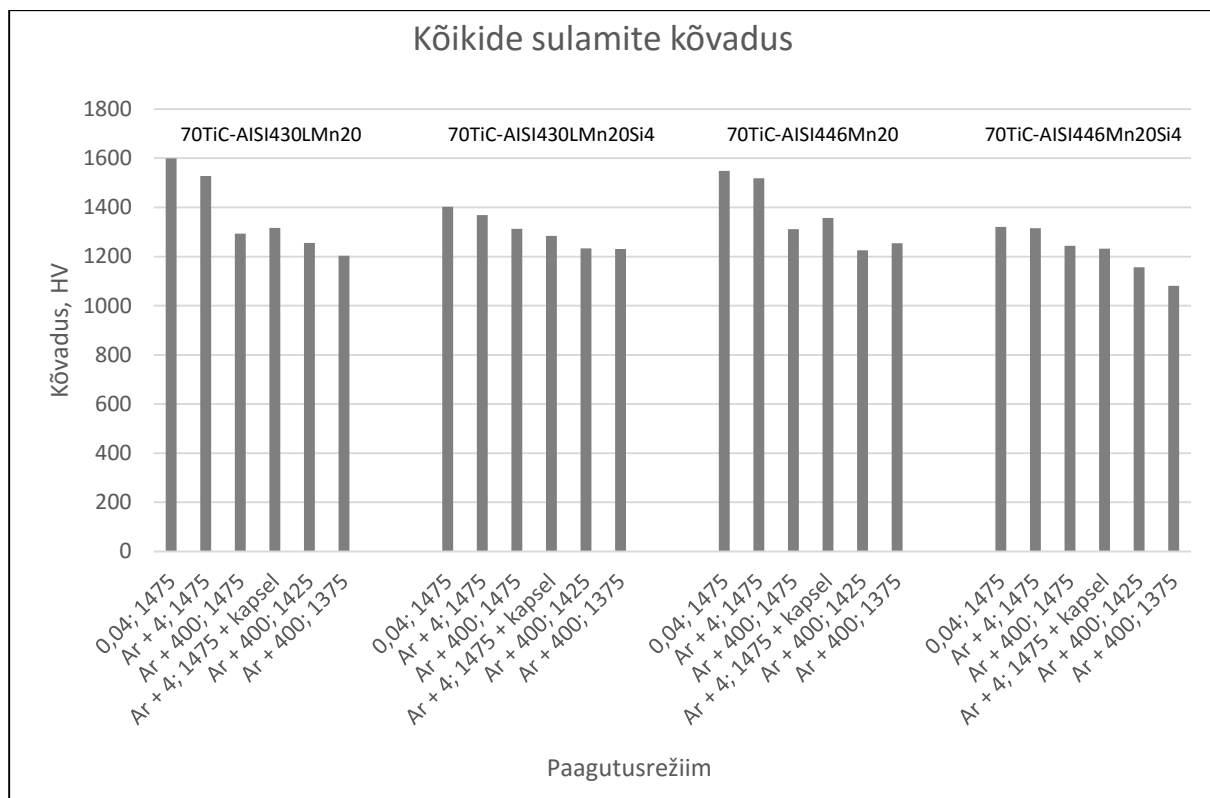
Sele 4.13. Kõikide sulamite poorsus erinevatel paagutusrežiimidel

Selel 4.14 on välja toodud kõikide kermiste tihedused. Võrdlusest näeme, et kõige kergemad katsekehad on paagutatud paagutusrežiimiga 6 ehk siis madalal temperatuuril ja väikeses vaakumis. Need katsekehad on sellepärast nii kerged, et sulamid on poorsed. Samuti kergemateks kermisteks võib lugeda paagutusrežiimiga 1 paagutatud sulameid sellepärast, et paagutamise käigus eraldub sulamist mangaan täielikult ning sellest tingituna on sulam kergem.



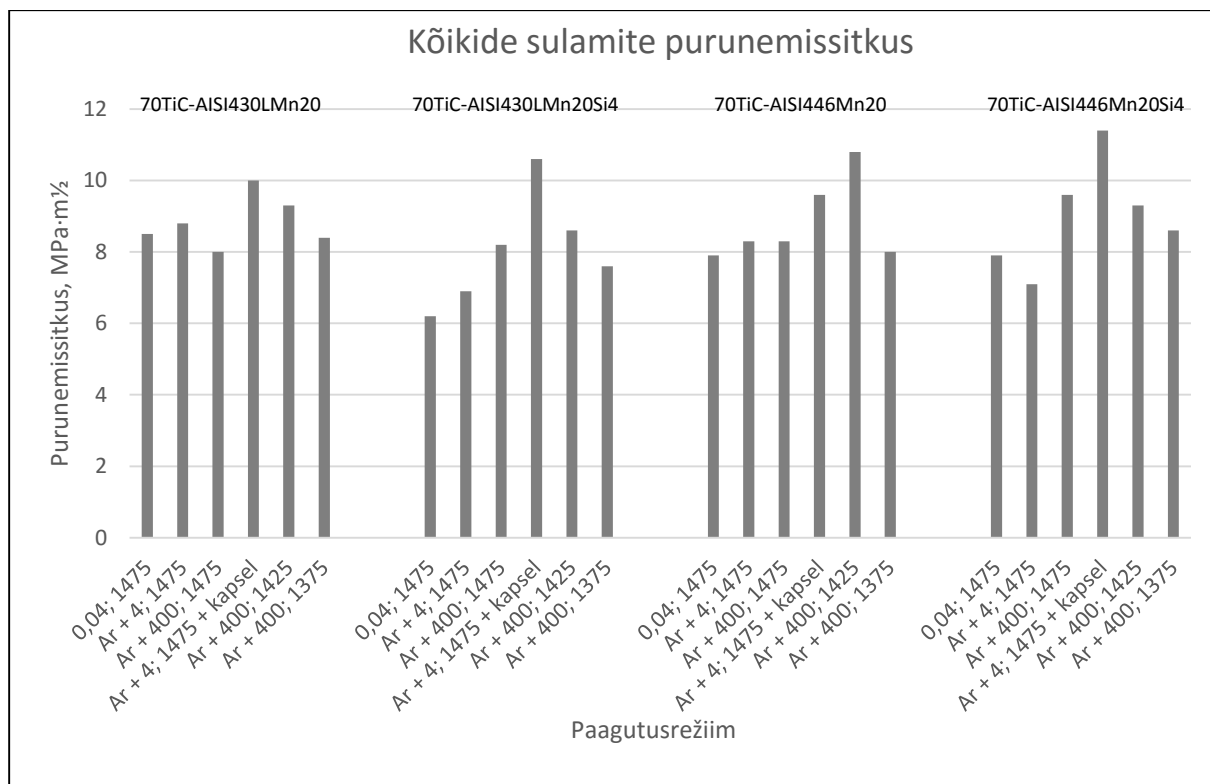
Sele 4.14. Kõikide kermiste tihedused erinevatel paagutusrežiimidel

Selel 4.15 on välja toodud kõikide sulamite kõvadused. Kõige parem kõvadus on suure vaakumi ja kõrge temperatuuriga paagutatud sulamitel. Sideaine märgub hästi kõvade karbiidiosakestega kõrgel temperatuuril, sest paremas vaakumis ja kõrgemal temperatuuril on kõige rohkem oksiide ära taandunud ning seeläbi paranenud märgumisnurk.



Sele 4.15. Kõikide sulamite kõvadused erinevatel paagutusrežiimidel

Selel 4.16 on välja toodud kõikide sulamite purunemissitkused. Purunemissitkuse kohta on näha selgesti, et kapsel mõjub purunemissitkusele positiivselt. Positiivne mõju on tingitud sellest, et kapsel ei lase kroomil ja mangaanil minema lenduda/aurustuda ning sellest tulenevalt jääb struktuur terviklikum ning plastsem.



Sele 4.16. Kõikide sulamite purunemissitkus erinevatel paagutusrežiimidel

Temperatuuridel 1425 °C ja 1375 °C selgus, et osadel sulamitel jäid pinnad läikivad. Selett 4.17 näeme katsekehi, mis on paagutatud 1425 °C juures ja selett 4.18 näeme katsekehi, mis on paagutatud 1375 °C juures.



Sele 4.17. Katsekehad, mis on paagutatud temperatuuril 1425 °C

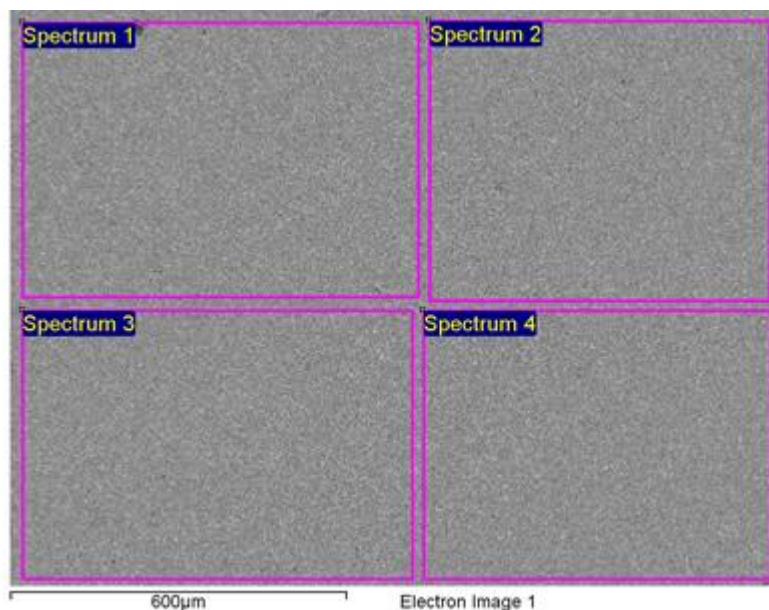


Sele 4.18. Katsekehad, mis on paagutatud temperatuuril 1375 °C

Selel 4.17 näeme, et tegu on sulamiga 723–6. Tegemist on 70TiC–AISI446Mn20 sulamiga, mis on paagutatud argoonis, 400 mbar–i juures temperatuuril 1425 °C. Sulamite läikivate pindade põhjuseks on sideaine halb märgumisnurk, mis on tingitud madalast temperatuurist. Sideaine ei lähe täielikult vedelasse faasi ning osa sideainet, mis karbiiditerade vahele ära ei mahu surutakse välja katsekeha pinnale. Selel 4.18 näeme samuti sarnaseid katsekehi, mille sulamiteks on 717–7 ja 723–7. Antud sulamitega on toimunud samuti üleliigse sideaine väljasurumine detailide pinnale.

4.8. Keemiline koostis

Paagutamise käigus muutub pressiste struktuur. Vedelfaasis toimub keemiliste elementide ümberjagunemine keraamilise ja metalse faasi vahel. Uuritud on kõiki nelja sulamit erinevatel paagutusrežiimidel. Osadel sulamitel on välja toodud kõik keemilised koostised erinevatel paagutusrežiimidel, teistel sulamitel on välja toodud ainult karbiidse faasi ja sideaine koostised. Kõigepealt on uuritud sulamit 70TiC–AISI446Mn20Si4 erinevatel paagutusrežiimidel. Analüüsiks on kasutatud EDS analüüsi ning katsekeha pinnal on mõõdetud nelja erinevat ala, mida näeme selel 4.19. Nelja katseala kohta saadakse erinevad koostised ning lõpuks leitakse nelja väärtuse keskmine tulem. Uuritava sulami struktuuriline koostis on välja toodud tabelis 4.6.



Sele 4.19. 70TiC–AISI446Mn20Si4 pinna alade määramine EDS meetodil

Tabel 4.6. 70TiC–AISI446Mn20Si4

Sulam	Paagutusrežiim mbar; °C	Ühendite mass %							
		C	Ti	Cr	Mn	Si	Fe	W	Kokku
Koostis pärast jahvatamist	Arvutuslik	12,88	53,94	5,27	5,99	1,29	20,63	4,76	104,76
721–1	Režiim 1 0,04; 1475	15,11	62,07	4,04	0,32	0,55	12,45	5,46	100
721–2	Režiim 2 Ar + 4; 1475	14,31	58,90	5,27	0,79	0,67	14,84	5,22	100
721–3	Režiim 3 Ar + 400; 1475	13,68	53,98	5,86	4,55	0,81	16,54	4,57	100
721–5	Režiim 4 Ar + 4; 1475 + kapsel	13,89	56,73	5,20	3,56	0,70	14,83	5,09	100
721–6	Režiim 5 Ar + 400; 1425	13,74	52,15	5,73	6,00	0,90	17,02	4,45	100
721–7	Režiim 6 Ar + 400; 1375	13,42	50,49	6,59	6,37	0,97	18,15	4,01	100

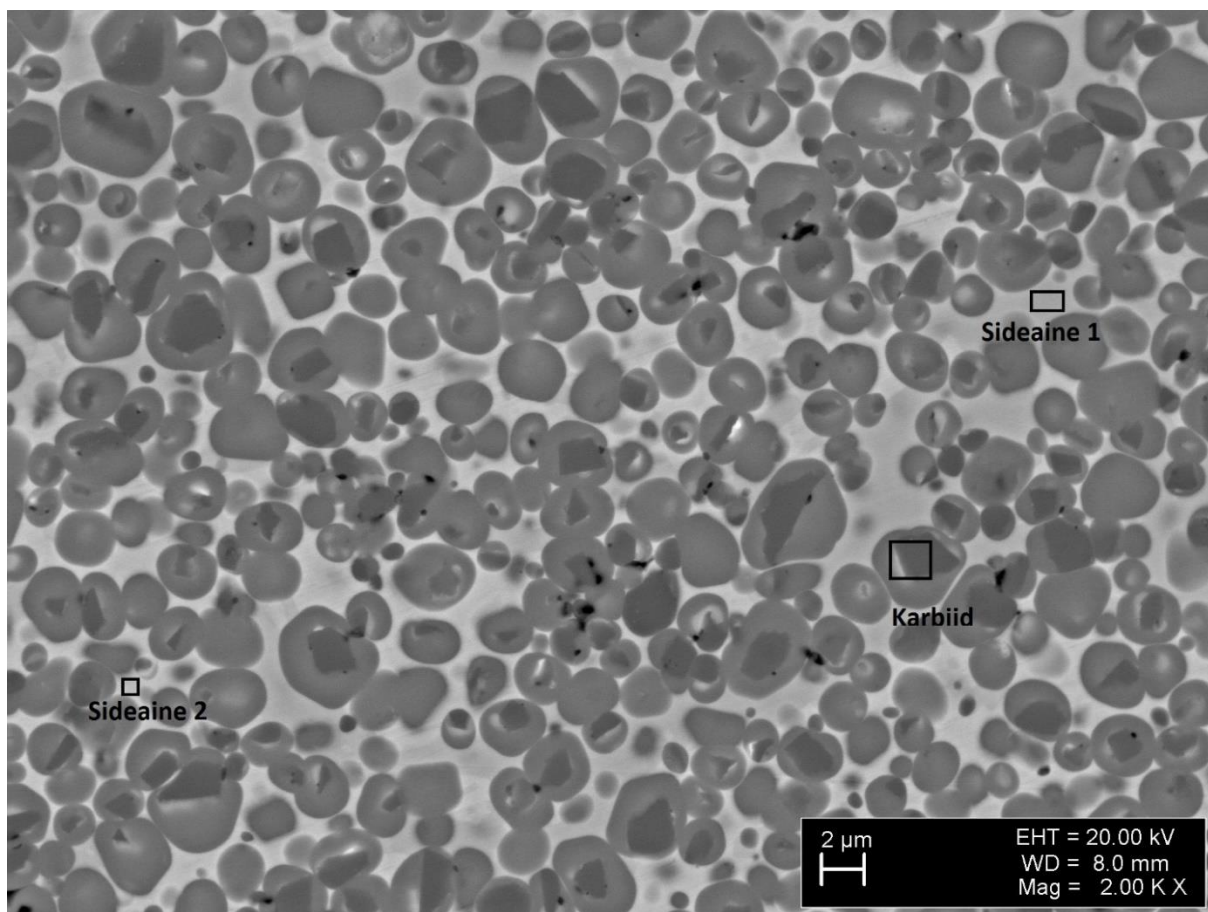
Tabelis 4.6 on toodud sulamite keemiline koostis pärast paagutamist massiprotsentides. Paagutusrežiimidel, kus vaakum on suurem lendub/aurustub enamus mangaani sulamist välja ning järele jääb ainult väikene osa. Paagutusrežiimil 3, kus vaakum on väike 400 mbar juures, on mangaani massiprotsent üsnagi sarnane algele massiprotsendile. Siit järeldame, et väikese vaakumi korral mangaan ei lendu/aurustu nii palju kui suurema vaakumi puhul. Sulam 721–5

on paagutatud kapselsüsteemis ning suure vaakumiga. Kapsel ei lase mangaanil nii kergesti sulamist välja lenduda/aurustuda ning sulamisse jääb arvestatav kogus mangaani. Ülejäänud ühendite massiprotsent jääb algsele protsendile üsna lähedale. Paagutusrežiimidel, kus temperatuurid on madalamad ja vaakum väike, säilivad keemiliste ühendite massiprotsendid täielikult. Tabelist 4.6 näeme, et sulamile on juurde tulnud volfram. Volfram on juurde tulnud jahvatamisest, sest kuulveski kuulid on valmistatud volframkarbiidkoobaltist.

Sulamil 717–7 keemiline koostis on välja toodud tabelis 4.7. Sulam on paagutatud 400 millibaarises argoonis ning temperatuuril 1475 °C. Sulamil 717 ei ole kajastatud kõikide paagutusrežiimide keemilisi koostiseid, vaid on uuritud sulamite 717–7, 722–3 ja 723–3 keemilisi koostiseid nii karbiidses faasis kui ka kahest erinevast kohast sideaines. Teiste sulamite keemilist koostist ei ole uuritud, sest keemilised koostised on üksteisele üpriski sarnased. Uuritud sulameid on uuritud ühel ja samal paagutusrežiimil, et saada erinevustest paremat ülevaadet. Kõik kolm sulamit on paagutatud 400 millibaarises argooni keskkonnas ning temperatuuril 1475 °C. Sulami 717–7 puhul on tegemist TiC–AISI430LMn20. Kermisel on välja toodud eraldi summaarne keemiline koostis terves sulamis, karbiidses faasis ning tumedamas ja heledamas sideaines. Sulami mõõtmispunktid on välja toodud seel 4.20 ning ka teiste sulamite koostise määramisel on kasutatud sama süsteemi. Tabelist 4.7 selgub, et elementide massiprotsendid on algsele protsendile üsnagi sarnased. Ainuke erinevus on, et mangaan on järjekordselt mingil määral sulamist aurustunud.

Tabel 4.7. TiC–AISI430LMn20

Sulam 717–7	Ühendite mass %							
	C	Ti	Cr	Mn	Si	Fe	W	Kokku
Koostis pärast jahvatamist	12,88	53,94	3,85	5,99	0,14	23,20	4,76	104,76
Summaarne	14,67	55,81	3,90	4,05	–	16,86	4,71	100
Karbiid	15,71	74,70	0,99	0,42	–	1,58	6,58	100
Sideaine 1	15,04	11,05	21,58	15,07	–	36,40	0,86	100
Sideaine 2	9,24	20,30	2,77	8,68	0,62	53,84	2,11	100



Sele 4.20. Sulami 717–7 karbiidi, sideaine 1 ja 2 koostise määramine EDS meetodil

Järgmiseks on uuritud sulami 722–3 (70TiC–AISI430LMn20Si4) keemilist koostist, mis on paagutatud 400 millibaarises argooni keskkonnas ning temperatuuril 1475 °C. Tabelis 4.8 on välja toodud sulami 722–3 keemilised koostised kogu sulamis, karbiidses faasis ning sideaines. Samuti on tabelist 4.8 näha, et sulamist on vähesel määral aurustunud mangaani.

Tabel 4.8. Sulami 722–3 keemiline koostis

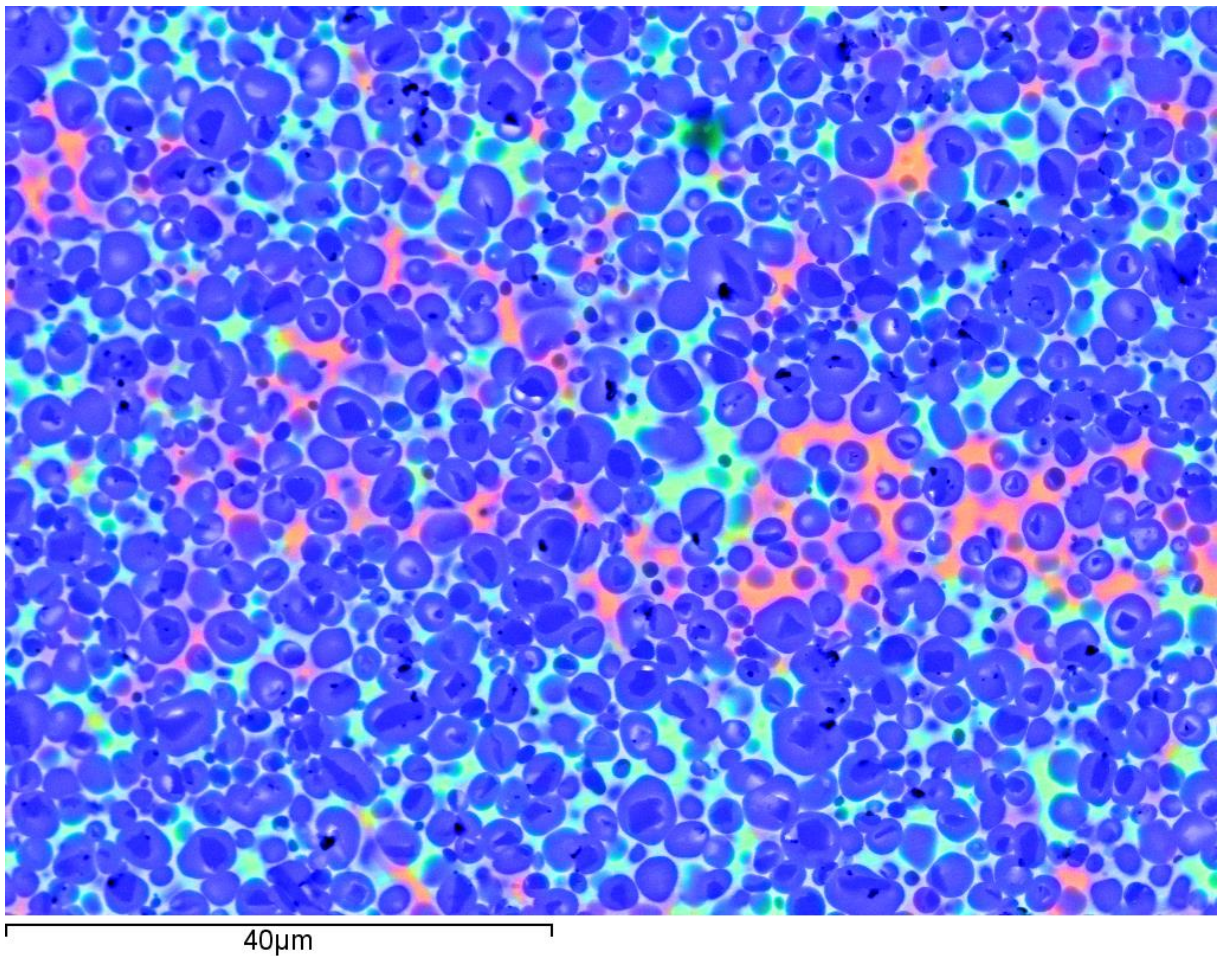
Sulam 722–3	Ühendite mass							Kokku
	%							
	C	Ti	Cr	Mn	Si	Fe	W	
Koostis pärast jahvatamist	12,88	53,94	3,57	5,99	1,29	22,33	4,76	104,76
Summaarne	14,84	56,72	3,45	4,16	0,80	15,20	4,83	100
Karbiid	15,75	73,57	0,96	0,63	–	2,92	6,18	100
Sideaine 1	12,91	15,47	20,21	13,92	1,05	35,14	2,18	100
Sideaine 2	9,82	13,41	1,62	10,13	5,06	58,65	1,31	100

Uurime sulamit 723–3 (70TiC–AISI446Mn20) keemilist koostist, mis on paagutatud 400 millibaaris argooni keskkonnas ning temperatuuril 1475 °C. Tabelis 4.9 on välja toodud sulami 723–3 keemilised koostised kogu sulamis, karbiidses faasis ning sideaines. Mangaan on samuti eraldunud vähesel määral antud sulami koostisest paagutamise käigus.

Tabel 4.9. Sulami 723–3 keemiline koostis

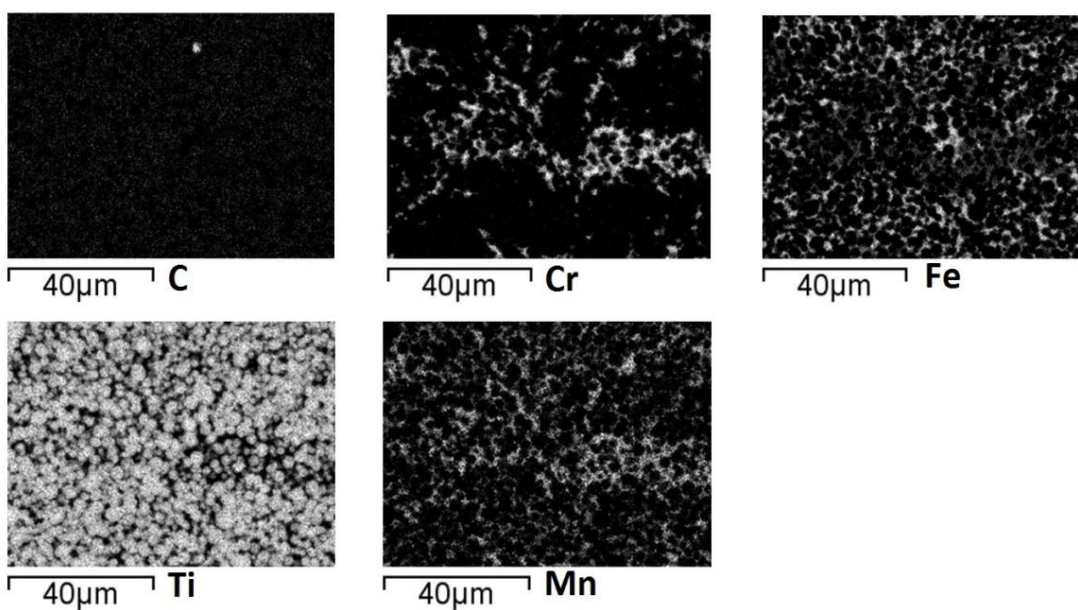
Sulam 723–3	Ühendite mass %							
	C	Ti	Cr	Mn	Si	Fe	W	Kokku
Koostis pärast jahvatamist	12,88	53,94	5,54	5,99	0,14	21,51	4,76	104,76
Summaarne	13,98	57,10	5,38	3,77	–	14,67	5,10	100
Karbiid	15,08	72,08	1,90	0,89	–	3,77	6,28	100
Sideaine 1	14,32	4,22	37,44	12,21	–	31,80	–	100
Sideaine 2	8,41	7,60	2,77	10,78	1,08	65,40	0,69	100

Seel 4.21 on välja toodud sulami 721–3 keemiliste ühendite jaotumine värviliselt sulamis. Sinisega on kujutatud titaani jagunemine, punasega on kujutatud kroomi jagunemine, kollasega on kujutatud mangaani jagunemine ja rohelisega on kujutatud raua jagunemine sulamis. Keemilised elemendid on ümberjaotunud karbiidse faasi ja metalse faasi vahel. Sellest tingituna on värvid omavahel segunenud ning seelt 4.21 ei leia täpseid värve. Nagu näeme, siis titaan ja raud on jagunenud ühtlaselt sulamis. Ühtlaselt ei ole jagunenud kroom ja mangaan, mis on kujutatud vastavalt punasega ja kollasega. Sellest tulenevalt, et kroom ei ole ühtlaselt jaotunud, ei pruugi sulam olla korrosioonikindel ning mangaani puhul on halvenenud mehaanilised omadused.



Sele 4.21. Sulami 721 keemilise koostise struktuur

Selel 4.22 on näidatud keemiliste elementide struktuur üksikult, kust on näha nii süsiniku, kroomi, raua, mangaani kui ka titaani struktuuri.



Sele 4.22. Keemiliste elementide struktuur, mõõdetud EDS *element mapping* meetodil

4.9. SPS tulemused

Sädepaagutus tulemused on välja toodud tabelis 4.10. Antud tulemustest saame teada, kuidas sädepaagutus mõjutab sulami omadusi ning kas saadud andmed on sarnased vaakumahjus paagutatud katsekehadele või mitte. Sädepaagutusel ei ole võimalik määrata massikadu, sest pressimine ja paagutamine toimuvad antud protsessi juures üheaegselt.

Tabel 4.10. Sädepaagutus meetodi tulemused sulamil 70TiC–AISI446Mn20Si4

Sulam	Tihedus %	Poorsus %	Kõvadus HV ₃₀	Purunemissitkus K _{1C} , MPa·m ^{1/2}
70TiC–AISI446Mn20Si4	5,42	0,23	1341	4,1

Tabelist 4.10 näeme, et kõvadus on võrdväärne vaakumahjus paagutatud paagutusrežiimidele 1 ja 2. Kui kõvadus on sama, siis sädepaagutusprotsess on kordades kiirem kui vaakumahjus paagutamine. Tootlikkuse seisukohalt ei ole sädepaagutus väga hea lahendus, kuigi ühe katsekeha tootmise kiirus on kõrge, siis tavatehnoloogia kogused on kordades suuremad. Võrreldes omavahel purunemissitkuseid, siis sädepaagutus purunemissitkuse näitaja on kaks korda väiksem kui vaakumahjus paagutades. Väike sitkus näitab seda, et katsekeha on väga habras ning võib kergesti puruneda. Poorsus on sädepaagutusel kordades parem kui vaakumahjus paagutades sellepärast, et sädepaagutusel toimub paagutamine ja vormimine samaaegselt (kuumutamise ajal on rakendatud ka väline surve), mis tagab keemiliste ühendite parema segunemise ning vabad tühimikud täidetakse sideainega.

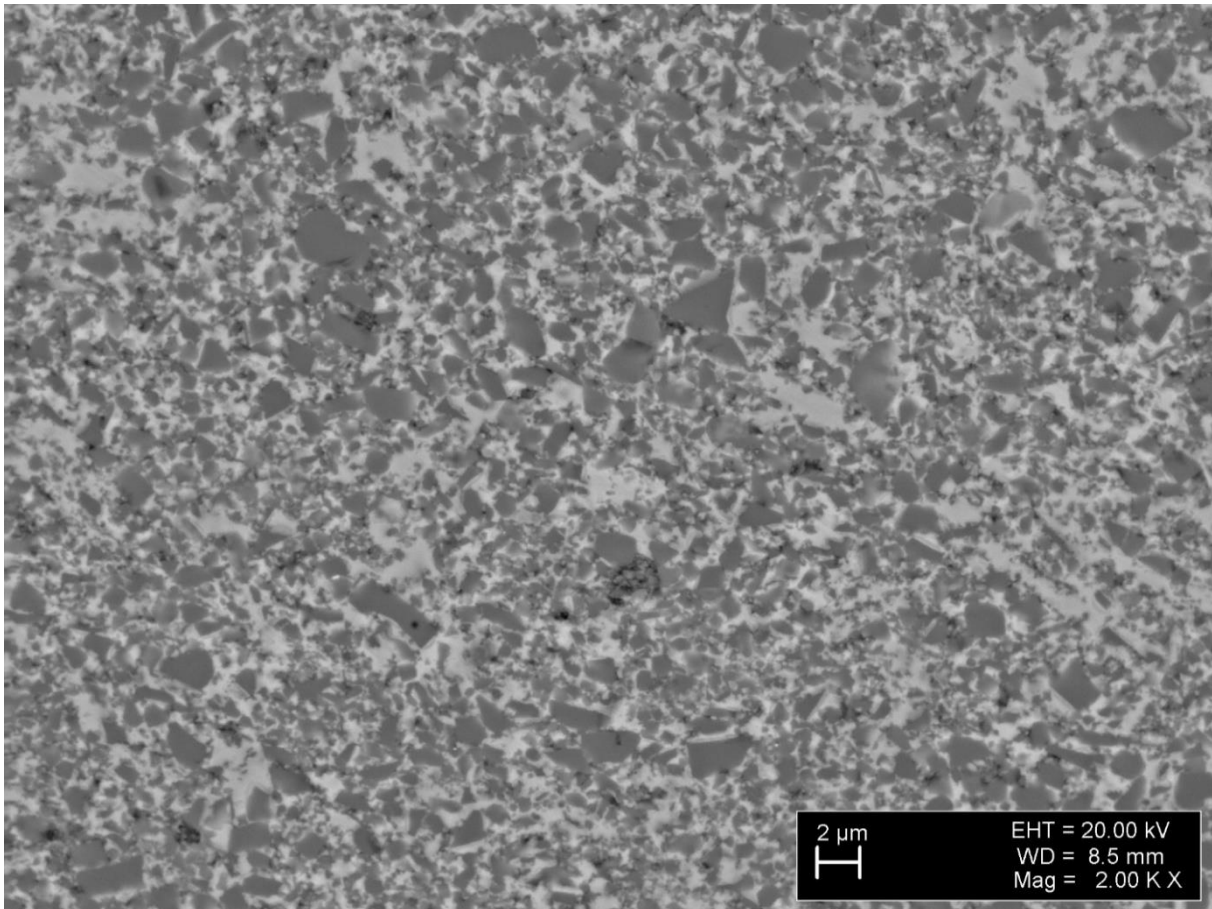
SPS katsekehal on uuritud keemiliste elementide koostist sulamis pärast paagutamist. Sulami massiprotsendid on välja toodud tabelis 4.11.

Tabel 4.11. SPS paagutus 70TiC–AISI446Mn20Si4

Sulam 721	Ühendite mass %							
	C	Ti	Cr	Mn	Si	Fe	W	Kokku
Koostis pärast jahvatamist	12,88	53,94	5,27	5,99	1,29	20,63	4,76	104,76
Koostis pärast paagutamist	14,13	51,82	5,98	5,50	1,15	17,23	4,19	100

Nagu näeme tabelist 4.11 siis keemiliste ühendite massiprotsendid on küllaltki sarnased enne ja pärast paagutamist. Vaakumpaagutuse kõige probleemsem keemiline ühend on mangaan,

mis aurustus/lendus paagutuse käigus. Sädepaagutuse juures on mangaan säilinud täielikult. See on tingitud sellest, et sädepaagutusprotsess toimub mitmeid kordi kiiremini kui vaakumpaagutus ning mangaan ei jõua aurustuda/lenduda. Sädepaagutuse keemilise koostise mikrostruktuur on välja toodud seel 4.23. Kui võrrelda omavahel vaakumpaagutatud ja sädepaagutatud katsekehade mikrostruktuure, siis on näha, et vaakumpaagutuse korral on karbiiditerad ümaramad ja rohkem laioli valgunud kui sädepaagutusel. Sädepaagutatud kermiste karbiidid on rohkem teravamate servadega, mis tuleneb paagutuse protsessi kiirusest.

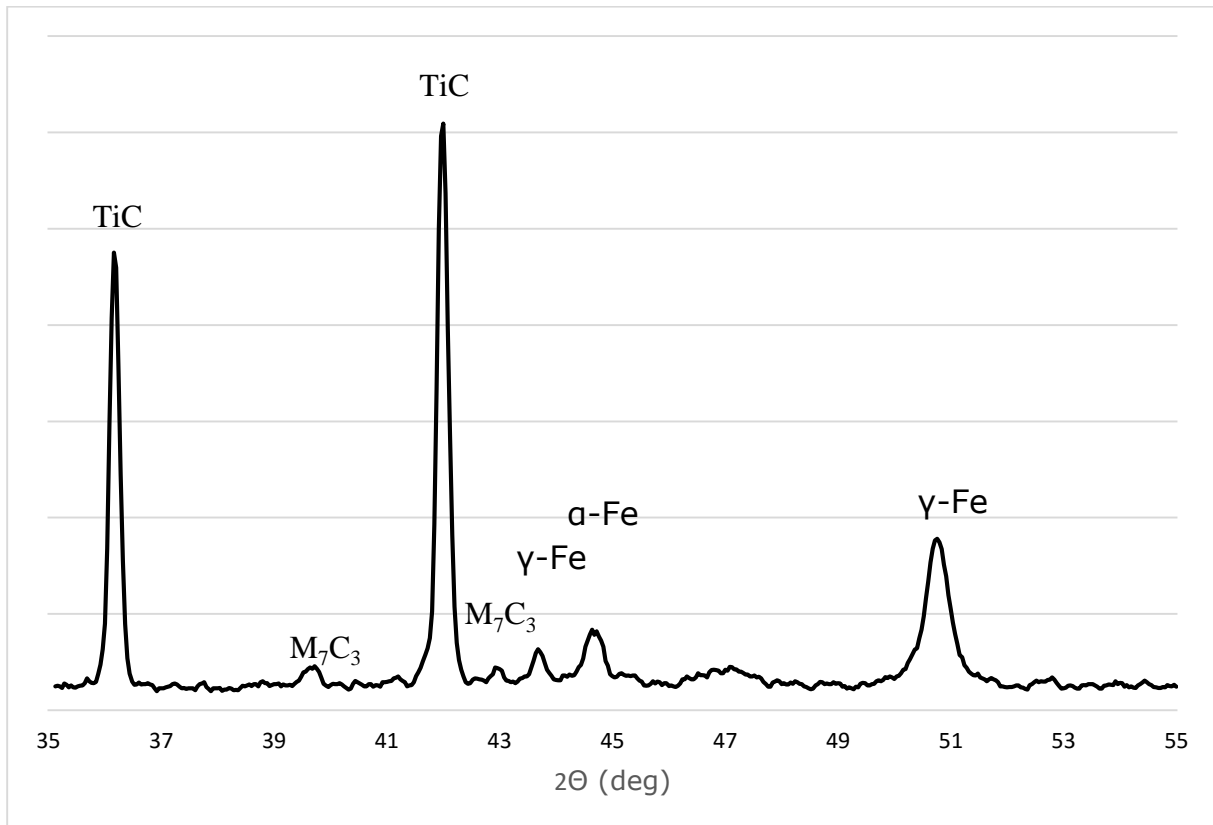


Sele 4.23. Sädepaagutatud kermise keemilise koostise struktuur pärast paagutamist

4.10. XRD tulemused

XRD uuringute tulemustest järeldub, et tegemist on neljafaasilise struktuuriga, mille elementideks on TiC, Fe, Fe₇C₃ ning MnFe (vt. Lisa 1). Neljafaasilise struktuuri elemendid on välja toodud graafikul, mis on näidatud seel 4.24. Esimeseks faasiks on TiC. Nagu oli näha EDS tulemustest, siis TiC-s on lahustunud veel volfram ja mõningal määral ka teisi elemente. Teiseks faasiks on raua tardlahus. Tegemist on ruumkesendatud kuubilise kristallvõre rauaga (ferriit), kus võib olla ka lahustunud kroom, sest raua ja kroomi

võreparameetrid on väga sarnased. Kui üks lahustub teises või vastupidi, siis ei muutu võreparameetrid. Kolmandaks faasiks on raudkarbiid Fe_7C_3 . Tegemist suhteliselt ebastabiilse faasiga, kuid kroomi baasil Cr_7C_3 karbiid on palju stabiilsem. Seega sarnaselt eelmise faasiga, võib olla tegemist kroom–raud kaksikkarbiidiga, kus kroomkarbiidi (Cr_7C_3) kristallvõres on lahustunud raud. Neljandaks faasiks on mangaani ja raua tardlahus, mis võib jällegi sisaldada vähesel määral kroomi. Sedapuhku on tegemist tahkkesendatud kuubilise kristallvõrega (austeniit).



Sele 4.24. XRD graafik leitud keemilistest elementidest

XRD analüüsi tulemused kattuvad ka teiste uuringute tulemustega. EDS analüüs näitab sarnaselt XRD–ga, et struktuuris on kroomirikas ala ehk raud–kroom kaksikkarbiid. See seletab ka seda, miks kermised korrodeeruvad, sest kui osa kroomi on moodustanud karbiidi, siis kroomi sisaldus tardlahustes väheneb ning seeläbi kaob raua baasil tardlahuste korrosioonikindlus.

KOKKUVÕTE

Lõputöös sai uuritud niklivabade TiC–baasil kermiste paagutustehnoloogiat erinevatel paagutusrežiimidel. Kermised, mida uuriti on 70TiC–AISI430LMn20, 70TiC–AISI430LMn20Si4, 70TiC–AISI446Mn20 ja 70TiC–AISI446Mn20Si4. Antud sulamitel uuriti massikadu, tihedust, poorsust, kõvadust, purunemissitkust, korrosioonikindlust ning keemilist ja faasilist koostist pärast paagutamist. Lisaks analüüsiti veel mangaani käitumist erinevate paagutuste käigus.

Magistritöös püstitatud ülesanded said kõik lahendatud ning analüüsitud. Üheks põhiliseks eesmärgiks oli niklivaba kermise juurutamine. Kõik sulamid, mida magistritöös on uuritud, on niklivabad kermised.

TiC–baasil kermiste poorsus peab jääma alla ühe protsendi, sest mida suurem on poorsus, seda kehvemad on kermise mehaanilised omadused. Keegi ei taha omale soetada ehteid, mis maha kukkudes purunevad. Käesolevas magistritöös enamus paagutatud katsekehi jäid poorsuselt alla ühe protsendi. Poorsust mõjutas paagutusrežiimi temperatuur ja vaakum. Katsekehad, mis olid paagutatud kõrgel temperatuuril ja suurel vaakumil, ületas poorsus ühte protsenti, sest mangaan aurustus/lendus ning katsekehasse jäid poorid. Katsekehadel, millel oli madalam temperatuur ja väike vaakum, oli poorsus samuti suurem ning ületas ühte protsenti sellepärast, et temperatuur oli madal ning ei toimunud ühtlast märgumist sulamis. Alla ühe protsendi jäid katsekehad, mis olid paagutatud paagutusrežiimidega 2–3 ehk argooni keskkonnas ning väikeses vaakumis.

Niklivabade kermiste tihedus peab jääma alla terase tiheduse $\rho \leq 7,8 \text{ g/cm}^3$ sellepärast, et keegi ei taha kanda raskeid ehteid. Ükski inimene ei taha kanda käekella, mis kaalub palju. Mida kergem on käekell, seda vähem inimesed kella käel kandes tunnevad. Lõputöös saadud sulamite keskmine tihedus on $5,5 \text{ g/cm}^3$, mis on märgatavalt väiksem kui lähteülesandes püstitatud tihedus.

Antud kermistel peab kõvadus olema suurem kui kvartsliaal (1200 HV), mis ka saavutati käesolevas magistritöös. Kõige suurem kõvadus (1599 HV) saavutati suurel vaakumil ja kõrgel temperatuuril. Kõige madalam kõvadus (1081 HV) saavutati väikesel vaakumil ja madalal temperatuuril paagutades.

Üheks uuritud aspektiks on purunemissitkus, mis peab olema üle $6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Purunemissitkus ei tohi olla väiksem, sest muidu muutub sulam liiga hapraks ning võib väikese jõu korral kergesti puruneda. Katsetuste käigus saadud purunemissitkuste tulemused olid lähteülesandes püstitatud sitkusest suuremad, välja arvatud paagutatud SPS sulam. Kõige suurem sitkus $11,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ saavutati kermise $70\text{TiC-AISI446Mn20Si4}$ paagutamisel kapselsüsteemis. Kõige väiksem purunemissitkus $4,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ saadi sädepaagutusseadmes.

Niklivabad kermised peavad olema ka korrosioonikindlad, sest kui ilusa ehtega merre ujuma minna, võib ehe hakata korrodeeruma, mis võib tekitada seetõttu palju meeolehärra ning pahameelt. Kõik magistritöös katsetatud kermised hakkasid soolalahuses korrodeeruma ning korrosioonikindlust ei saavutatud. Korrosioonikindlust ei saavutatud sellepärast, et kroom oli sideaines ebahühtlaselt jaotunud ning osa kroomi oli moodustanud karbiidi.

Uuringud näitasid, et mangaan paagutamise käigus aurustub/lendub sulamist välja. Kõrgel temperatuuril ja suures vaakumis lendub/aurustub mangaan kõige paremini. Kui paagutati sulameid madalal temperatuuril ning väiksema vaakumi juures, siis mangaan ei aurustunud/lendunud nii drastiliselt, vaid aurustus/lendus vähesel määral. Mangaani lendumise/aurustumise takistamiseks proovitud kapselsüsteemis paagutamine takistas mangaani lendumise/aurustamist.

Sädepaagutatud kermised võrreldes vaakumahjus paagutatud katsekehadega on tiheduselt sarnased. Sädepaagutatud kermised on kordades väiksema poorsusega kui vaakumahjus paagutatud kermised. Sädepaagutus kõvadus 1341 HV on võrreldes vaakumahjus paagutatud katsekehadega üpris sarnane. Kõige suurem erinevus sädepaagutus ja vaakumahjus paagutamise vahel on purunemissitkuse näitajad. Sädepaagutus kermise purunemissitkuse näitaja on pea kaks korda madalam ja hapram kui vaakumahjus paagutatud kermistel.

Uuringute põhjal tehtud olulisemad järeldused:

1. Vaakumpaagutus ei sobi mangaani paagutamiseks. Mangaan paagutuse käigus aurustub/lendub sulamist välja.
2. Õige paagutuskeskkonnaga on võimalik säilitada mangaani mittelendumine/aurustumine.
3. Mehaaniliste omaduste ja mangaani säilivuse poolest on kõige parem paagutuskeskkond kapselsüsteem.
4. Sädepaagutus süsteemis tehtud katsekeha on väga väikese purunemissitkuse näitajaga.

5. Sädepaagutatud kermise struktuur erineb vaakumahjus paagutatud kermiste struktuuriga.
6. Kroom moodustab rauaga paagutamise käigus Cr–Fe kaksikkarbiidi ning sellest tingituna kroomi sisaldus sideaines väheneb. Kui kroomi sisaldus sideaines väheneb, siis jääb üha väiksemaks kermise korrosioonikindlus.
7. Pärast paagutamist ei ole kroom sideaines ühtlaselt jaotunud.

Edasised uuringud tuginevad käesolevas töös tehtud järeldustele ja analüüside vastustele. Pealmiseks probleemiks on korrosioonikindluse saavutamine. Edasi tuleks uurida kroomi ühtlast jaotumist sideaines, et tagada korrosioonikindlus.

Üheks edasiseks uuritavaks suunaks võib olla see, miks kroom paagutuse käigus moodustab Cr–Fe kaksikkarbiidi ning kas seda on võimalik kuidagi vältida?

Kas sulamites oleva kroomi sisaldus mõjutab poorsust?

Hindan lõputöö tulemusi positiivselt. Ülesande püstituses seatud eesmärgid said täidetud, välja arvatud korrosioonikindluse tagamine TiC–baasil kermistel. Kindlasti on saadud tulemused lihtsustanud järgmisi uuringuid antud valdkonnas.

SUMMARY

Our focus in this study is on technological peculiarities of the Ni-free TiC-based cermets. 70TiC–AISI430LMn20, 70TiC–AISI430LMn20Si4, 70TiC–AISI446Mn20 and 70TiC–AISI446Mn20Si4 cermet compositions were investigated. The mass loss, density, porosity, hardness, fracture toughness, corrosion resistance of these cermets were evaluated. Microstructural analysis of sintered cermets were done. Also manganese loss during different sintering was studied. Goals of research were achieved. The main objective was to develop Ni-free cermets.

The porosity of the TiC-based cermets should be below one percent, because otherwise the mechanical characteristics of cermets are not acceptable. Acceptable values of porosity have specimens which were sintered under partial pressure of argon with high sintering temperature. Cermets sintered in vacuum and using lower temperatures demonstrates high porosity (over 1 %). According to the objectives of this work the density of sintered cermets should be lower than density of steel ($\rho \leq 7,8 \text{ g/cm}^3$), because wristwatches and jewelry should be lightweight. Investigated cermets have average density $5,5 \text{ g/cm}^3$.

Majority of sintered cermets have sufficient Vickers hardness, which is higher than sand. Only composites sintered using lower temperatures have slightly lower hardness. Furthermore the fracture toughness of investigated cermets is higher than $6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. The highest fracture toughness demonstrate the cermet sintered under a manganese vapor within the graphite crucible in the presence of 4 mbar of argon partial pressure at $1475 \text{ }^\circ\text{C}$ and the lowest cermet sintered using spark plasma sintering technology.

All investigated chemical compositions demonstrates insufficient corrosion resistance in chloride containing solutions.

Vacuum and partial argon pressure (4 mbar) sintering of TiC–FeCrMn(Si) cermets results in a remarkable decrease in manganese content. At higher temperatures and vacuum levels the manganese loss is drastic. The higher the partial pressure of argon and the lower the temperature of sintering, the higher is the effectiveness of reduction of manganese losses during sintering. In terms of manganese loss and mechanical characteristic the most promising is sintering under a manganese vapor within the graphite crucible.

SPS employs very high heating rates and external pressure for powder consolidation in a short time and decreased temperature. Therefore, it is not surprising that SPS enables to retain manganese in alloy. The fast nature of SPS technology helps to decrease residual porosity. Structural peculiarity results in low fracture toughness of spark plasma sintered cermets although the hardness is acceptable.

Results from the investigation provide for the following conclusions:

- marked decrease in manganese content during vacuum sintering takes place;
- under optimized sintering conditions majority of the manganese remained in the content of cermet;
- most promising in terms of mechanical characteristics and manganese retention is cermet sintered under a manganese vapor within the graphite crucible;
- spark plasma sintered cermets demonstrates low fracture toughness however the residual porosity of these cermets are the lowest;
- chromium forms a complex carbide (Fe, Cr) C during sintering and therefore the chromium content in binder phase is decreased and the corrosion resistance of cermet is insufficient.

Further research must be done to optimize technological peculiarities of Ni-free cermets and revealing of the effect of sintering conditions on homogenous distribution of Cr in the content of sintered cermets.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. McGuire, M., F. Stainless Steels for Design Engineers. Ohio : ASM International, 2008
2. Eisen, M., Kaur, S. Nikkel – võimas kontaktallergeen. Eesti Arst, 2003, 82 (2), 485 – 488, TÜ nahahaiguste kliinik.
3. Nickel Institute kodulehekülg [WWW]
<https://www.nickelinstitute.org/en/NiPERA/HumanHealthScience/FS1-AllergicContactDermatitis/PopulationAffected.aspx> (12.03.2016).
4. Kulu, P., Kübarsepp J., Laansoo A., Pirso J., Valdma L. Metalliopetus ja metallide tehnoloogia – II : Metallide tehnoloogia 2. Tallinn: TTÜ Kirjastus, 2001.
5. Kübarsepp, J. Steel-bounded cermets. Tallinn: Valgus, 1991.
6. Herranen, H., Karjust, K., Kers, J., Krustok, J., Kulu, P., Käerdi, H., Laansoo, A., Lend, H., Otto, T., Põdra, P., Riives, J., Saarna, M., Sergejev, F., Tiidemann, T., Veinthal, R. Mehaanikainseneri käsiraamat. Tallinn : TTÜ kirjastus, 2012.
7. Arhtar, F., Guo, S.J. Microstructure, mechanical and fretting wear properties of TiC–stainless steel composites. – *Materials characterization*, 2008, (59), 84 – 90.
8. Kübarsepp, J., Kallast, V. Stainless hardmetals and their electrochemical corrosion resistance. – *Materials and Corrosion*, 1994, 45 (8), 452 – 458
9. Kolnes, M. TiC baasil Ni– ja Co– vabad korrosioonikindlad kemised. (Magistritöö) Tallinn, 2013.
10. Kulu, P., Kübarsepp, J., Laansoo, A., Pirso, J., Valdma. L. Metalliopetus ja metallide tehnoloogia – II : Metallide tehnoloogia 1. Tallinn : TTÜ Kirjastus, 2001.
11. German, M. Powder Metallurgy Science. Second edition. Pennsylvania : The Pennsylvania State University, 1994.
12. Pirso, J. Pulbermatallurgia : Loengukonspekt. Tallinn : Tallinna Tehnikaülikool, 2005.

13. Klar, E., Samal, P.K. Powder metallurgy stainless steels : Processing, Microstructures, and properties. Ohio : ASM International, 2007.
14. Schuber, W. D., Fugger, M., Wittmann, B., Useldinger, R. Aspects of sintering of cemented carbides with Fe-based binders. – *Int.Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 49, 110–123.
15. TTÜ kodulehekülj [WWW]
[http://innomet.ttu.ee/uudiskiri/TT%C3%9C%20mehaanikateaduskonna%20infokiri%20nr.%2015%20\(m%C3%A4rts%202015\).pdf](http://innomet.ttu.ee/uudiskiri/TT%C3%9C%20mehaanikateaduskonna%20infokiri%20nr.%2015%20(m%C3%A4rts%202015).pdf) (30.04.2016).
16. Indian Institute of Technology Kanpur kodulehekülj [WWW]
<http://www.iitk.ac.in/biomaterialslab/Spark%20Plasma%20Sintering%20-%20Fundamentals.pdf> (30.04.2016)
17. TTÜ kodulehekülj [WWW] http://www.ttu.ee/public/k/Keemia-_ja_materjalitehnoloogia_teaduskond/Instituudid/materjaliuuringute_teaduskeskus/08_2015.pdf (30.04.2016).
18. TTÜ kodulehekülj [WWW] http://www.ttu.ee/public/k/Keemia-_ja_materjalitehnoloogia_teaduskond/Instituudid/materjaliuuringute_teaduskeskus/09_2015.pdf (29.04.2016)
19. Kulu, P., Saarna, M., Tarbe, R., Kers, J., Veinthal, R. Materjaliõpetuse praktikumide ja kodutööde juhendid. Tallinn : TTÜ kirjastus, 2010.
20. Evans, A.G., Charles, E.A. Fracture toughness determinations by indentation. – *J.Am.Ceram*, 1976, 371–372.
21. Labochema kodulehekülj [WWW]
<http://www.labochema.ee/products/rontgendifraktomeeterid/> (20.03.2016).
22. Kanarjov, P. Oksiidmaterjalide valmistamine. Karakterisatsioonitehnikad ja võimalikud rakendused. (Magistritöö) Tartu, 2009.

LISA 1. XRD DIFRAKTOGRAMM

LISA 2. SPS PAAGUTUSREŽIIMI GRAAFIK

LISA 3. PRESSIMISE KOOSTEJONIS

LISA 4. MARTRIITS

LISA 5. TEMPEL 1

LISA 6. TEMPEL 2

LISA 7. KAPSELSÜSTEEM

LISA 8. SUUR LAEVUKE

LISA 9. KAAS

LISA 10. VÄIKE LAEVIKE

LISA 11. TIIGEL