

Alatni materijali na bazi WC-Co tvrdih metala

Špehar, Valentino

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Humanities and Social Sciences / Sveučilište u Rijeci, Filozofski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:231:864494>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka University Studies, Centers and Services - RICENT Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

Studij politehnike

Politehnika i Informatika

Valentino Špehar

Alatni materijali na bazi WC-Co tvrdih metala

Diplomski rad

Mentor: Doc. dr.sc. Mateja Šnajdar Musa

Rijeka, 2021.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

Studij politehnike

Rijeka, 22.03.2021.

Zadatak za diplomski rad

Pristupnik: Valentino Špehar

Naziv završnog rada: Alatni materijali na bazi WC-Co tvrdih metala

Naziv završnog rada na eng. jeziku: WC-Co cemented carbide cutting tools


Sadržaj zadatka:

Napraviti pregled literature i opisati razvoj konvencionalnih alatnih materijala i njihovih svojstva. Analizirati ključne karakteristike strukture i sastava WC-Co tvrdih metala i njihove primjene kao alatnih materijala. Detaljno opisati metode njihove proizvodnje te postizivih mehaničkih, fizikalnih i eksploatacijskih svojstava. Opisati najnovije trendove u razvoju trvdometalnih alatnih materijala te njihove prednosti i nedostatke u odnosu na konvencionalne alatne materijale.

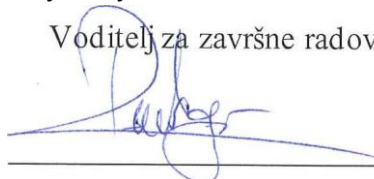
U završnom zadatku treba slijediti Upute o izradi završnog rada.

Mentor: Doc. dr.sc. Mateja Šnajdar Musa

Voditelj za završne radove



(potpis mentora)



Zadatak preuzet:

Sažetak

U diplomskom radu pod nazivom teme „Alatni materijali na bazi WC – Co“ provedena je analiza alatnih materijala. Njihov razvoj, svojstva, podjelu, proizvodnja i primjena. U početnom dijelu rada dana je osnovna podjela te temeljna tehnološka svojstva po kojim se razlikuju od ostalih tehničkih materijala. Svojstva koja imaju veliki utjecaj na kvalitetu alatnih materijala a samim time i na njihovu uporabu u raznim tehničko – tehnološkim granama su tvrdoća, savojna čvrstoća, žilavost te otpornost na trošenje. Postoje alatni materijali koji se ističu tvrdoćom poput keramika i CBN(kubičnog bor nitrida) te dijamanata a opet ne zadovoljavaju ostala bitna svojstva. Vrsta alatnih materijala koja ima najujednačenija svojstva su tvrdi metali i koriste se za izradu reznih alata. Brzorezni čelici su vrsta alatnih materijala koja se ističe žilavošću te savojnom čvrstoćom, ali zbog tvrdoće ne zadovoljavaju idealne uvijete. Idealni alatni materijali nisu još uvijek pronađeni te se trenutna istraživanja provode u tom smjeru. Uz podjelu alatnih materijala istražene su i otpornosti na trošenje te na popuštanje i umor. U glavnom dijelu ovoga rada opisana je primjena alatnih materijala kroz postupke koji se izvode u toplom i hladnom stanju. Nakon toga prikazani su tvrdi metale, njihova proizvodnju, podjela, primjena s fokusom na metale na bazi volfram karbida s dodatkom kobaltovih legura („tvrdih metala WC – Co“) koji su i osnova teme ovoga diplomskog rada. U završnom dijelu rada dan je presjek postupaka metalurgije praha zato što se iz prahova proizvode tvrdi metali a samim time i metali na bazi WC – Co kroz procese miješanja, kompaktiranja i sinteriranja s legurama kako bi se dobio kvalitetan alatni materijal koji bi zadovoljavao sva opisana svojstva potrebna za izradu kvalitetnih alata i uređaja.

Summary

In the thesis named „Tool materials based on WC- Co" tool materials, their development, characteristics, types of production, and application were analyzed. The beginning of this thesis discusses the main types and main technical characteristics by which they differ from other technical materials. Properties such as hardness, flexure strength, toughness, and wear resistance have a big impact on the quality of tool materials and their usage in technical – technological fields. Ceramics, CBN (cubic boron nitride) and diamond stand out because of their hardness, but other very important characteristics of these tool materials are not good enough. Hard materials have the most uniform properties and are used for producing cutting tools. High-speed steels stand out because of their toughness and flexure strength, but hardness is not good enough. Ideal tool material is not yet known, so current scientific research is conducted with a mission that aims at finding it. Besides the main types of tool materials, this thesis discusses wear resistance and resistance remission (relaxation), and fatigue. The main part of this thesis describes an application of tool materials for both cold and hot working. Hard materials based on WC -Co are the focus of this thesis. The last part of this thesis is dedicated to procedures in powder metallurgy. Hard metals, including hard metals based on WC -Co, are made from powders by mixing, compacting, and sintering. This procedure aims to create tool materials of high quality and described characteristics. These tool materials can be used to make tools and high-quality devices.

Popis slika :

| | |
|--|----|
| Slika 1 : Shema podjele alatnih čelika [1]..... | 2 |
| Slika 2 : Promjene tvrdoće u ovisnosti o promjeni temperature kod osnovnih reznih materijala [10] ... | 8 |
| Slika 3 : Dijagram tvrdoće i žilavosti osnovnih vrsta reznih alata [9] | 8 |
| Slika 4 : Prosječne vrijednosti tvrdoće i žilavosti kod osnovnih alatnih materijala [10] | 9 |
| Slika 5 : Tablica svojstva nekih vrsta alatnih čelika za topli rad [8]..... | 10 |
| Slika 6 :Područje primjene različitih vrsta tvrdih metala s obzirom na Co [4] | 14 |
| Slika 7 : Mikrostruktura tvrdog metala sustava WC – Co [4]..... | 15 |
| Slika 8 : Fazni dijagram pseudobinarnog dijela WC-Co stanja s 10% Co [4] | 16 |
| Slika 9 : Usporedba tvrdoće materijala u različitim stanjima toplinske ili toplinsko kemijske obrade [4] | 17 |
| Slika 10 : Dijagram utjecaja veličine zrna te udjela kobalta na tvrdoću tvrdog metala [4]..... | 18 |
| Slika 11 : Ovisnost lomne žilavosti o postotku Co za pojedine skupine tvrdih metala [4] | 19 |
| Slika 12 : Odnos iskorištenja materijala i potrošene energije raznim postupcima proizvodnje materijala [4] | 21 |
| Slika 13 : Prednosti i nedostaci metalurgije praha [4]..... | 21 |
| Slika 14 : Primjeri djelova nastali iz praha [11] | 23 |
| Slika 15 : Proces mljevenja materijala u kugličnom mlinu [4] | 25 |
| Slika 16 : Zgušnjavanje tijekom kompaktiranja promjenom rasporeda čestica [4]..... | 27 |
| Slika 17 : Postupak hladnog izostatskog prešanja [4] | 28 |
| Slika 18 : Shematski prikaz toplog izostatskog prešanja -HIP [4] | 29 |
| Slika 19 : Stadiji sinteriranja u krutom stanju [4]..... | 31 |
| Slika 20 : Prikaz razina sinteriranja u tekućoj fazi [4.] | 32 |
| Slika 21 ; Sinteriranje WC- 10% Co tvrdih metala različitih veličina polaznih prahova [4] | 33 |
| Slika 22: Prikaz karakterističnog ciklusa vrijeme -temperatura sinteriranja u atmosferi vodika WC – Co tvrdih metala [4] | 35 |
| Slika 23 : Prikaz temperaturnog ciklusa sinteriranja [4] | 36 |

Popis kratica :

Wc – *volfram karbid*

Mo – *molibden*

C – *ugljik*

Co – *kobalt*

Cr – *krom*

Mn – *mangan*

Mg – *magnezij*

Si – *silicij*

V – *vanadij*

W – *volfram*

TiC – *titanijev karbid*

TiCN - *titanijev nitrid*

HRC – *tvrdoća po Rockwelu*

HV – *tvrdoća po Vickersu*

CBN – *kubični bor nitrid*

PCD – *sintetički polikristalni dijamant*

PVD - *Physical vapour deposition*

a_0 i a_f – *polumjeri*

CIP - *cold isostatic pressing*

HIP - *Hot Isostatic Pressure*

VBO – *visoko brzinska obrada*

Popis tablica

| | |
|--|----|
| Tablica 1 : Klasifikacija alatnih čelika prema AISI – SAE izvor [1] | 3 |
| Tablica 2 : Tablice podjele alatnih čelika prema sličnostima [1] | 6 |
| Tablica 3 : Vrste opterećenja i zahtjeva tvrdoće i žilavosti kod reznog alata [3] | 7 |
| Tablica 4 : Nastavni sadržaj predmeta Tehnički materijali ta 1. razred srednej škole | 41 |

Sadržaj

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | Uvod | 1 |
| 1.1. | Razvoj konvencionalnih alatnih materijala i njihovih svojstava | 1 |
| 1.2. | Prikaz podjele alata i alatnih čelika | 2 |
| 2. | Svojstva..... | 6 |
| 2.1. | Otpornost na trošenje | 6 |
| 2.2. | Žilavost..... | 8 |
| 2.3. | Otpornost na popuštanje | 9 |
| 2.3.1. | Otpornost na popuštanje alatnih čelika za topli rad | 10 |
| 2.3.2. | Otpornost na toplinski umor | 11 |
| 2.3.3. | Tribokorozija..... | 11 |
| 3. | Tvrđi metali..... | 11 |
| 3.1. | Sastav i svojstva tvrdih metala | 15 |
| 3.2. | Proizvodnja tvrdih metala | 19 |
| 3.3. | Proizvodnja prahova..... | 23 |
| 3.3.1. | Mljevenje i miješanje praha | 24 |
| 3.3.2. | Kompaktiranje praha | 26 |
| 3.3.3. | Konvencionalno kompaktiranje..... | 27 |
| 3.4. | Hladno izostatsko prešanje CIP | 27 |
| 3.5. | Toplo izostatsko prešanje HIP | 28 |
| 4. | Postupak sinteriranja..... | 30 |
| 4.1. | Sinteriranje u krutom stanju | 30 |
| 4.2. | Sinteriranje u tekućoj fazi..... | 31 |
| 5. | Najnoviji trendovi u postupcima obrade materijala | 36 |
| 5.1. | Nastanak materijala reznih alata za visokobrzinsku obradu -glodanje | 37 |
| 5.2. | Moderni materijali kod reznih oštrica za obradu tokarenja..... | 38 |
| 6. | Zaključak..... | 39 |
| 7. | Metodički dio diplomskog rada | 41 |
| 8. | Literatura | 50 |

1. Uvod

1.1. Razvoj konvencionalnih alatnih materijala i njihovih svojstava

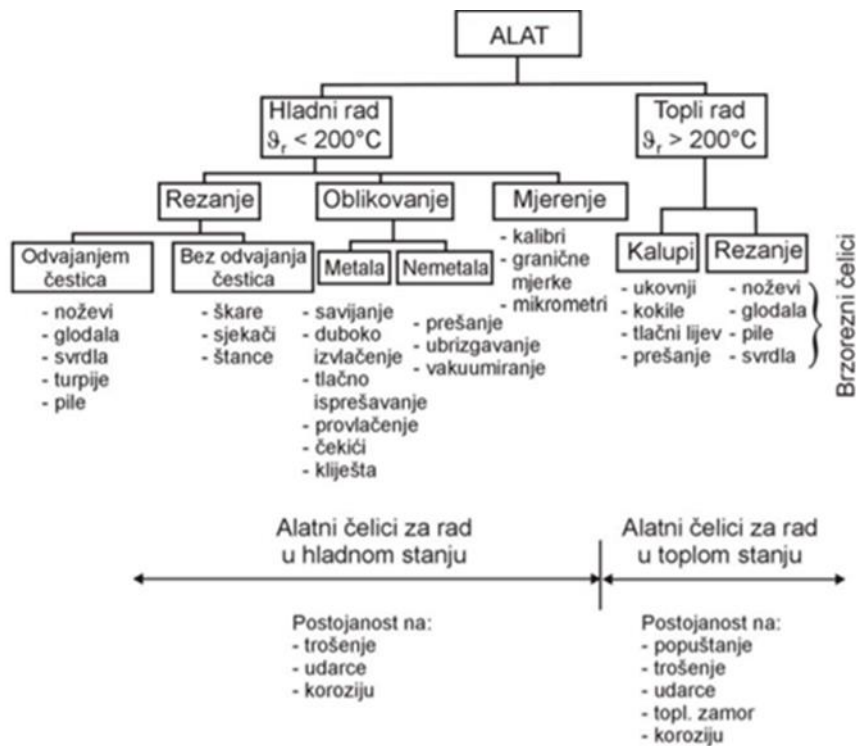
Alatni materijali stvoreni su kako bi pomogli čovjeku kod izvršenja neke radnje rukom ili strojem. Neke od bitnih godina za razvoj alatnih materijala bile su 1868. kada je pronađen „Mushetov čelik“ s 2% C, 7% W, 2,5 Mo, 1898. godina kada je Taylor-White osmislio brzorezni čelik na bazi 1.85 % C, 3.8 Cr, 8% W. Sljedeća bitna godina kod razvoja alatnih materijala je 1904. kada je J.A.Mathews razvio brzorezni čelik s vanadijem. Ništa značajno se nije događalo do 1910. godine kada su razvijeni wolframovi čelici za topli rad. Nakon dvije godine 1912. dodaju kobalt u alatne čelike. Na kraju zadnja značajna godina kod razvoja alatnih čelika je 1930. kada je započeo razvoj brzoreznih čelika legiranih molibdenom.

U nastavku razvijaju se alatni čelici koji danas imaju primjenu kod stvaranja alata za rad na metalima i nemetalima. Osnovna podjela alatnih materijala je na alate za rezanje, alate za oblikovanje lima i žice, te kalupe. Alate za rezanje možemo podijeliti na alate za rezanje s odvajanjem čestica te alate za rezanje bez odvajanja čestica. Podjela alata za oblikovanje lima i žice dalje se može granati na alate za duboko izvlačenje, alate za savijanje lima, alate za istiskivanje – ekstruziju metala, alate za tlačno prešanje te alate za provlačenje žice. Treća podvrsta alatnih materijala, kalupi, mogu se podijeliti na kalupe za preradu polimera, kalupe za oblikovanje keramike, kalupe za oblikovanje ilovače, kalupe za preradu metala, kalupe za tlačni lijev, i kalupe za kovanje.

U alate za obradu odvajanjem čestica ubrajaju se noževi, glodala, svrdla, pile, dok u alate za obradu bez odvajanja čestica su škare i štance. Još neke od podjela reznih alatnih materijala su na alate za toplo oblikovanje metala (radne temperature preko 200 °C), alate za hladno oblikovanje metale (radne temperature do 200 °C), alate za oblikovanje nemetala te mjerne alate. Danas postoje i brzorezni čelici i sinterirani alatni čelici.

Alatni čelici trebaju zadovoljavati dobru tvrdoću koja se neće mijenjati pri povišenim temperaturama, toplinska obradljivost i posjedovati dugu trajnost. Maseni udio ugljika veći im je nego kod konstrukcijskih čelika (0.8 -2.03% C), a isporučuje se u toplo valjanom, hladno vučenom, kovanom ili lijevanom stanju u šipkastim, trakastim i pločastim oblicima. Mogu biti nelegirani, niskolegirani i visokolegirani.

1.2. Prikaz podjele alata i alatnih čelika



Slika 1 : Shema podjele alatnih čelika [1]

Osnovni zahtjevi koje čelici trebaju sadržavati su :

- otpornost na trošenje
- izdržljivost na udar – žilavost
- otpornost na popuštanje – kod čeličnih materijala koji se koriste na visokim temperaturama

Postoje i proizvodni -ekonomski zahtjevi :

- obradljivost odvajanjem čestica (režljivost)
- velika zakaljivost
- velika prokaljivost
- mala sklonost pogrbljenju zrna kod austenitiziranja
- malih iskrivljenja nakon kaljenja
- otporan na napukline i lomove kod toplinske obrade i mali postotak razugljičenja

- podrživost poliranja
- otpornost na koroziju
- nabavljivost
- prihvatljivost cijenom

Alatne čelike može se podijeliti prema *AISI-SAE* standardima :

Tablica 1 : Klasifikacija alatnih čelika prema AISI – SAE izvor [1]

| Vrsta | AISI -SAE oznaka | Važne karakterisitke |
|---|-------------------------|----------------------------------|
| Otvrdnjavajući u vodi | W | Kaljenje u vodi |
| Alatni čelici za hladni rad (< 200 °C) | O | Kaljenje u ulju |
| | A | Kaljenje na zraku |
| | D | Visoki udio C; Veliki sastav Cr; |
| Otporni na udarce | S | |
| Brzorezni čelik | T | Na bazi W |
| | M | Na bazi Mo |
| Alatni čelici za topli rad (> 200 °C) | H | $H_1 - H_{19}$ na bazi Cr; |
| | | $H_{20} - H_{39}$ na bazi W |
| | | $H_{40} - H_{59}$ na bazi Mo |
| Čelici za kalupe (injektivno prešanje) | P | $P_1 - P_{19}$ niskouglični |
| | | $P_{20} - P_{39}$ ostali |
| Čelici za posebne slučajeve | L | Niskolegirani |
| | F | Volfremovi karbidi |

Osnovne karakteristike grupa ili razreda čelika su :

W razred nazvan je po načinu zakaljivanja/sredstvu gašenja materijala (Water – voda). U tom razredu nalaze se čisti ugljični čelici. Njihova primjena učestalija je od svih alatnih čelika jer su i cijenom pristupačniji od ostalih čelika. Prednost im je što se mogu primjenjivati kod malih dijelova te u uvjetima visokih temperatura. Na temperaturama iznad 150 °C dolazi do značajnog popuštanja. Prokaljivost im je mala te se gase isključivo u vodi. Postižu veliku tvrdoću kaljenjem (>60 HRC) dosta su krt materijal s obzirom na ostale alatne materijale. Kod legiranja sa Si, Mn i Mo raste im žilavost. Kako bi zadržali sitno zrnatu mikrostrukturu u termičkoj obradi legiraju se s vanadijem u postotku od 20 %.

O razred ima kaljene alatne čelike u ulju poput „O1“ s 0,9%C; 1,0%Mn; 0,5%Cr; 0,5%W. U usporedbi s čelicima iz W razreda bolje se legiraju, zbog čega se kale u ulju jer je proces blaži. Tako se sprečava nastanak pukotina i promjene u dimenzijama. Kako sadrže velik udio ugljika tvrdoća im je visoka na malim temperaturama te iz toga razloga nisu dobri za rad na velikim temperaturama jer tada dolazi do omekšanja.

A razred sadrži čelike kaljene na zraku poput „A2“ s 0,95 do 1,05%C; 4,75 do 5,50%CrMo 0,90 do 1,40%Mo; 0,14 do 0,50%V. Dodajući im legirajući element povećava im se tvrdoća, manje su im promjene u dimenzijama te tendencija pucanja kod kaljena na zraku.

D razred alatnih čelika sačinjava 10 do 18 % Cr. Tvrdoća im je postojana do temperatura 425 °C. Zbog velikog udjela kroma nalaze se u nehrđajućim i djelomično nehrđajućim alatnim čelicima. Jedan od primjera ovih čelika koji se izdvaja je „D2“ sa sastavom 1,5%C; 11 do 13%Cr; 0,45%Mn; 0,030%P i S; 1%V. Dosta je otporan na trošenje, ali ne toliko s obzirom na manju legiranost ostalih čelika. Koristi se za oštrice škara, noževa te za razne industrijske rezne alate.

S razred ima osnovne elemente Mg i Si (s oznakama „S1“ s 0,5%C; 1,5%Cr; 2,5%W). Da bi im se povećala tvrdoća dodaju im se karbidi Cr, W i Mo. Sadrže dosta mali udio ugljika, ispod 0,5% što dovodi do manjeg udjela ugljika u martenzitu.

Razredi T i M su dio brzoreznih čelika te ih se upotrebljava za rezne alate koji su uvjetovani time da im čvrstoća i tvrdoća treba biti postojana na temperaturama višim od 760 °C.

Razred M (molibdenska grupa) alatnog čelika nastao je zbog smanjenja količinske uporabe volframa i kroma. Osim Mo, W, Cr sadrže i dodatke kao V i Co. Razredu M pripadaju i super tvrdi alatni čelici poput M42(1,1%C; 3,75%Cr; 1,15%V; 1,5%W; 9,5%Mo; 8%Co) te mogu postići tvrdoću do 70 HRC uz nisku žilavost. Obično legura M kvalitete čelika se označava s „M2“.

Razred T kojeg najčešće predstavlja čelik „T1“ (kojeg još zovu 18-4-1) pripada volframu. Sastav im je 0,7%C, 18%W, 4%Cr i 1%V. Ta kvaliteta (razred) još može sadržavati i Cr i V i Co što joj donosi veliku tvrdoću.

Razred H sadrži čelike i alate koji su tijekom rada dosta izloženi visokim temperaturama, a opet im je tvrdoća postojana i ne opada. Njihov sastav sastoji se većinom od legiranih čelika s Cr („H13“), W („H22“) i Mo („H42“).

Razred P s oznakama „P2“ udjela 0,10%C; 0,1 do 0,4%Mn; 0,1% do 0,4% Si; 0,75% do 1,25%Cr; 0,1% do 1,15% Ni; 0,15% do 0,40%Mn. Njihov sastav osim ugljika je i 5% Cr i 4%Ni. Kako je udio ugljika u ovom razredu mali, mala im je tvrdoća i koriste se za izradu kalupa postupkom hladnog kovanja. U ovom razredu se nalaze i čelici s visokim postotkom Cr, te zbog toga osiguravaju veliku otpornost na koroziju.

Razred L sadrži niskolegirane čelike kao što su „L2“ s 0,5 do 1,1%C; 1%Cr; 0,2%V te se primjenjuju kod izrade raznih dijelova, te onih sa specijalnom namjenom sa sastavom manje količine karbida.

Alatne čelike možemo podijeliti i prema sličnostima u termičkoj obradi, sadržaju legirajućih elemenata te primjeni. Prikaz te podijele možemo vidjeti u sljedećoj tablici.

Tablica 2 : Tablice podjele alatnih čelika prema sličnostima [1]

| Simbol | Grupa alatnih čelika |
|----------------------|--|
| T | brzorezni čelici legirani volframom |
| M | brzorezni čelici legirani molibdenom |
| W | alatni čelici kaljivi u vodi |
| S | žilavi alatni čelici |
| O | dimenzionalni čelici za hladni rad |
| A | na zraku kaljivi čelici za hladni rad |
| D | dimenzionalno postojani Cr – čelici sa 12 % Cr |
| H_{10} do H_{19} | čelici za rad u toplom na bazi kroma |
| H_{20} do H_{26} | čelici za rad u toplom na bazi wolframa |
| H_{41} do H_{43} | čelici za rad u toplom na bazi molibdena |
| L | niskolegirani alatni čelici |
| F | čelici najviše tvrdoće |
| P | čelici za kalupe u proizvodnji plastike |
| 6F do 6H | ostali legirani alatni čelici |

2. Svojstva

2.1. Otpornost na trošenje

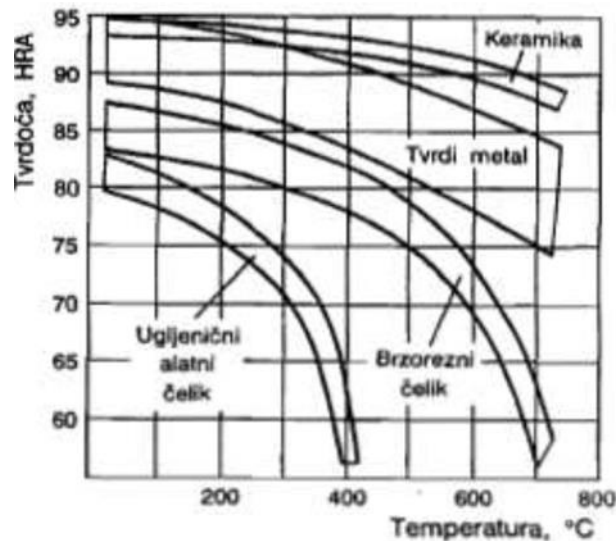
Kvaliteta alata ovisi o otpornosti na trošenje te je to najčešće slučaj abrazijskog trošenja ili „mikrokretanja“. Iz tog razloga je jedna od najvažnijih osobina kod odabira alatnih čelika. Tvrde čestice koje nastaju kod abrazije alata su: karbidi u određenom komadu, nečistoće, tvrdi intermetalni spojevi, organski spojevi, te punila koja se pronalaze u polimerima. Otpornost na abrazijsko trošenje funkcija je mikrostrukture čelika, zbog čega je potrebna martenzitna struktura sa što višom tvrdoćom i velikim postotkom karbida. Nastaje i adhezijsko trošenje tj. navarivanje čestica obrađivanog metala kod oštrice ili na radnoj plohi alata. Ovu vrstu trošenja se može spriječiti visokom granicom razvlačenja, da ne dolazi do čistog metalnog kontakta što se može omogućiti podmazivanjem te termokemijskom površinskom obradom alata.

Čimbenici koji utječu na otpornost kod adhezijskog trošenja su sklonost stvaranju mikrozavarenih spojeva na kliznom paru te jačina uspostavljenih adhezijskih veza. Glavni prikaz ocjene otpornosti od adhezijskog trošenja materijala je tribološka kompatibilnost samog materijala, Tribološka kompatibilnost je mogućnost rada u kliznom paru, bolja je kod materijala kod kojih se ne događa mikrozavarivanje u međusobnom dodiru. Razlikuje se od metalurgijske kompatibilnosti ili uzajamne topljivosti metala u krutom stanju.

| Opterećenje | | |
|------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| Mehaničko | Toplinsko | Kemijsko |
| Zahtjevi u pogledu karaktera | | |
| Što veća | Što veća | Što niža |
| Tvrdoća | Temperaturna postojanost | Sklonost na difuziju |
| Čvrstoća | Otpornost na temperaturni šok | Sklonost na koroziju |
| Žilavost | Tvrdoća na povišenim temperaturama | Sklonost na oksidaciju |

Tablica 3 : Vrste opterećenja i zahtjeva tvrdoće i žilavosti kod reznog alata [3]

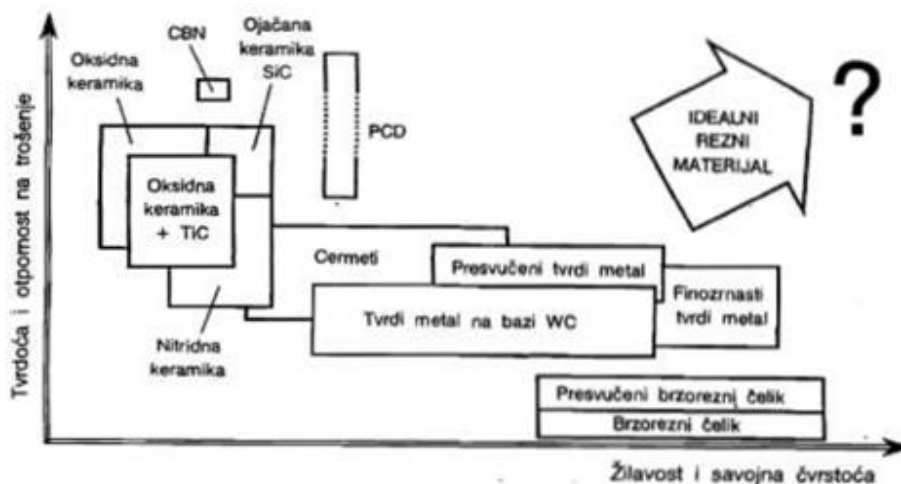
Otpornost na povišenim temperaturama karakteristična je kod reznih materijala koji imaju zahtjev da održavaju tvrdoću na povišenim temperaturama koje nastaju kod procesa rezanja, a da se ne gube rezne sposobnosti.



Slika 2 : Promjene tvrdoće u ovisnosti o promjeni temperature kod osnovnih reznih materijala [10]

2.2. Žilavost

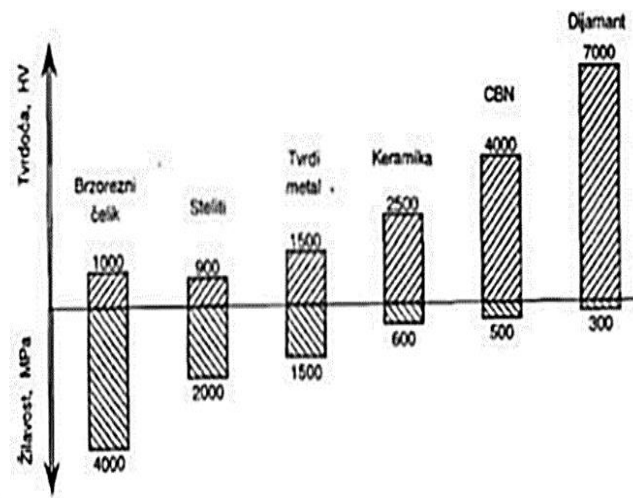
Alati stradavaju i zbog napuklina ili loma. Kako je za alat tražena što veća tlačna opteretivost u radu, čelik treba imati veću granicu razvlačenja, bez obzira na veliku duktilnost. Velika žilavost zahtjeva se kod alata opterećenih udarom, uz zadržavanje otpornosti na trošenje i popuštanje. Većinom optimalnu duktilnost – žilavost čelika postizemo pravilnim popuštanjem.



Slika 3 : Dijagram tvrdoće i žilavosti osnovnih vrsta reznih alata [9]

Na dijagramu koji je prikazan slikom 7. može se vidjeti razne materijale i njihove ovisnosti o tvrdoći i otpornosti na trošenje te žilavosti i savojnoj čvrstoći. Tako se može zaključiti da su najtvrđe prikazani materijali od keramike, CBN i PCD, ali se rijetko koriste. Tvrdi metali imaju kvalitetan suodnos tvrdoće i žilavosti te otpornost prema trošenju. Do

današnjeg dana nije osmišljen idealni rezni alat koji će zadovoljiti sva navedena svojstva kod brzoreznih čelika i keramike. Svakim danom se radi na poboljšavanju postojećih materijala i pronalaženju novih uz bitan faktor ekonomske opravdanosti.



Slika 4 : Prosječne vrijednosti tvrdoće i žilavosti kod osnovnih alatnih materijala [10]

Ako obrada zahtjeva veliku žilavost, brzorezni čelik se isključivo koristi, onda se ne može koristiti jako tvrd materijal alata, poput kubičnog bor nitrida (CBN) ili dijamanta. Također i kod drugih slučajeva, ako se želi postići veliku tvrdoću materijala alata, ne može se koristiti brzorezni čelik, iako je tvrdoća brzoreznih čelika viša od tvrdoće većine ostalih tehničkih materijala. Treba se postići ujednačena tvrdoća i žilavost kod tvrdih metala, što su razlozi zbog kojih se najviše primjenjuju materijali ovog reznog materijala danas. Na kraju je sa slike vidljivo kako svaki alatni materijal ima neke svoje kvalitete, tj. kvalitetan je na svoj način.

2.3. Otpornost na popuštanje

Otpornost na popuštanje je svojstvo od velike važnosti za alate koji rade na visokim temperaturama kao što su kokile i nakovnji, te rezni alati. Otpornost na popuštanje iskazuje se razlikom tvrdoće poslje postupka kaljenja te tvrdoće poslje postupka popuštanja što još se naziva i dekrement tvrdoće. Tvrdoće koje su navedene nalaze se na dijagramu tvrdoće za pojedine vrste čelika. Može se iščitati kako najveću otpornost na popuštanje posjeduju alatni čelici za topli rad te brzorezni čelici. Pri uporabi kalupa za topli rad pojavljuje se otpornost na toplinski zamor što nastaje kao posljedica promjene toplinskog naprezanja uslijed cikličkih zagrijavanja te hlađenja alata.

2.3.1. Otpornost na popuštanje alatnih čelika za topli rad

Visoka temperatura ima za posljedicu veće ili manje padove čvrstoće, tvrdoće i otpornosti na trošenje. Otpornost na popuštanje dobiva se kroz razliku vrijednosti tvrdoće nakon kaljenja i tvrdoće nakon popuštanja pri određenoj temperaturi. Te temperature su:

$$\Delta HRC = HRC_{20} - HRCT_x HRC_{20} - HRCT$$

$$\Delta HRC = HRC_{200} - HRCT_x HRC_{200} - HRCT_x$$

Druga jednačba nastaje kroz razliku vrijednosti izmjerene tvrdoće nakon popuštanja pri 200°C i tvrdoće nakon popuštanja na određenoj temperaturi. Ova definicija koristi se i kod čelika za hladni rad.

Mjera za otpornost na popuštanje je vrijednost tvrdoće pri definiranoj temperaturi, osobito kod čelika za topli rad i brzoreznih čelika. Najveća se otpornost na popuštanje pokazuje kod alatnih čelika za topli rad, i brzoreznih čelika, to jest onih čelika koji su legirani s jednim od elemenata : W, Mo, Co, V.

| Skupina čelika | OZNAKA ČELIKA | OCJENE ZA SVOJSTVA* | | | | | | | | | | |
|----------------------------|---------------|-----------------------|----------|-------------------------|----------------------|--------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------|
| | EN | otpornost na trošenje | žilavost | otpornost na popuštanje | zakaljivost, Hg, HRC | prokaljivost | tvrdoća nakon popuštanja (radna), HRC | obrativost odvajanjem čestica | sigurnost pri kaljenju | osjetljivost na razugljičenje | deformacije pri kaljenju | cijena |
| Alatni čelici za topli rad | 55NiCrMoV6 | 2 | 7 | 3 | 54 | S | 50...25 | 6 | S | S | S | 2 |
| | 56NiCrMoV7 | 2 | 7 | 3 | 52 | V | 50...30 | 6 | S | S | S | 2 |
| | X38CrMoV5-1 | 3 | 9 | 6 | 52 | V | 50...30 | 8 | V | V | N | 3 |
| | X40CrMoV5-1 | 3 | 9 | 6 | 54 | V | 52...30 | 8 | V | V | N | 3 |
| | X30WCrV4-1 | 4 | 7 | 7 | 46 | S | 44...33 | 8 | S | S | S | 3 |
| | X30WCrV9-3 | 4 | 6 | 8 | 48 | V | 40...33 | 6 | S | S | S | 4 |

*Ocjene: 1- najniže do 9 – najviše;

N – malo, S – srednje, V – visoko;

za cijenu: 1 – niska do 5 – visoka.

Slika 5 : Tablica svojstva nekih vrsta alatnih čelika za topli rad [8]

2.3.2. *Otpornost na toplinski umor*

U kalupcima za topli rad događa se promjena toplinskih naprezanja za vrijeme procesa zagrijavanja i hlađenja alata. Nastaju velika vlačna naprezanja na površini materijala što ima za posljedicu stvaranje mrežastih pukotina. Brzina širenja tih pukotina je za onoliko manja koliko je veća A1 temperatura pretvorbe. Brzina širenja isto tako ovisi o granici tečenja i žilavosti materijala i mikrostrukтури koja treba biti jednoličnija. Ako se stvaraju tlačna naprezanja u površinskim slojevima plohe kalupa omogućit će se viša otpornost na toplinski umor. To se postiže postupcima termokemijske obrade – poput nitriranja, površinskog prevlačenja kao što je nanošenje karbida i nitrida iz parnih faza – PVD (eng. Physical vapour deposition) postupkom i mehaničkim putem kao što je sačmarenje.

Otpornost na zamor može se nazvati dinamička izdržljivost površine. Ovisna je o otporu na gibanje dislokacija, mnogi čimbenici imaju veliki utjecaj kod njega poput podpovršinski koncentrata naprezanja, površinskih obilježja, površinske pogreške, diskontinuiteti u geometriji dodira, raspodjela opterećenja u ležaju, elastohidrodinamika, tangencijalne sile.

2.3.3. *Tribokorozija*

Mehanizam trošenja na kojem prevladavaju kemijska ili elektrokemijska reagiranja materijala s okolišem. Jedinični događaj tribokorozije sastoji se od dvije faze. Najvažniji čimbenik otpornosti na tribokoroziju je kemijska pasivnost materijala u određenom mediju. Tribokorozija je “poželjan“ mehanizam trošenja. Razlog tome su slojevi proizvoda korozije koji štite metale od međusobnog dodira metal/metal.

3. Tvrđi metali

Tvrđi metali se upotrebljavaju ko izrade jako kvalitetnih reznih alata, u čijem radu se primjenjuju velike brzine rezanja te postižu velike kvalitete površine koju se obrađuje. Pri visokim temperaturama $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ koje nastaju pri postupcima rezanja treba se zadovoljiti visoka tvrdoća, otpornost na trošenje i otpornost na povišene temperature – puzanje. Rezne alate koji nastaju od tvrdih metala posjeduju kvalitetnija svojstva od reznih alata izrađenih od brzoreznih čelika naročito svojstva rezanja na visokim temperaturama.

Nalaze se u neoksidnim keramikama. Sastav im je visoki udio karbida volframovih karbida (WC), titanovih karbida (TiC) i Tantalovih karbida (TaC) koje se najčešće međusobno povezuje s kobaltom. Karbidi osiguravaju tvrdoću i otpornost na trošenje a materijal koji povezuje daje žilavost. Nastaju procesom sinteriranja – tehnologijom metalurgije praha poput primjera tvrde legure na osnovi „volframovog karbida, titanijevog karbida, titanijevog nitrida ili postupka lijevanja poput stelita, kod brzina rezanja do 500 m/min i temperatura oko 1000 °C.“¹

Radi procesa nastajanja i ogromne tvrdoće tvrde metale ne može se mjenjati plastičnom deformacijom niti mogu proći toplinsku obradu. Kao primjer tome tvrdi metal na bazi volfram karbida nastaje kroz proces vezivanja WC na temperaturama 2500 °C, te vezivanjem s Co i sinteriranjem na temperaturama oko 1500 °C.

Podjela tvrdih metala radi se prema komponentama od kojih su nastali pa tako postoje:

- Klasični tvrdi metali koji se dijele u tri podskupine :
 - tvrdi metali na bazi WC – Co
 - tvrdi metali na bazi WC - TiC –Co
 - tvrdi metali na bazi WC – TiC – Ta(Nb)C – Co

- Specijalni tvrdi metali koji se dijele u dvije skupine :
 - tvrdi metali na bazi WC - Cr₃C₂ – Ni
 - tvrdi metali na bazi WC - TiC – Ni – Mo

Specifičnost za specijalne tvrde metale je što imaju dobru otpornost na koroziju.

Tvrđi metali imaju i podjelu po % kobalta i načinu primjene. Tvrde metale koji se upotrebljavaju za izradu reznih alata dijele se u tri skupine :

- Tvrđi metali K – sastava : 90% WC, 0-4%TiC ili TaC. Tvrđi metali od čistog volfram karbida veličine čestica 05 -5 μm, upotrebljavaju se za obradu materijala s malo strugotine poput lijevova na bazi željeza, porculana, kamen drvo i tvrdi puni polimerni materijali, dok

¹ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“ , https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

za bušenje se upotrebljava sitnozrnate vrste $<1 \mu\text{m}$. Sitnozrnati tvrdi metali posjeduju malu čvrstoću pri povišenim temperaturama, te veliku tvrdoću pri sobnim temperaturama. Materijali s kojima se radi obrada su sivi lijev i polimeri.

- Tvrdi metali M – upotrebljavaju se za obradu svih materijala. Sastoje se od 80 -85% WC, te 10% TiC ili TaC i kobalta. U obradi se koriste do srednjih brzina rezanja, dok se primjenjuju za teško obradive materijale s kratkim i dugim vrstama strugotine. Mala im je trajnost.
- Tvrdi metali grupe P imaju 43 % TiC i TaC. Koriste se za obradu materijala s dugim strugotinama s različitim brzinama obrade, ali s uvjetom da se treba paziti na vrstu tvrdog metala i vrstu obrade. U ove tvrde metale spadaju WC – TiC – TaC – Co.

Sklonost navarivanju i erozijskom trošenju manja je pri uporabi dodatka TiC ili TaC zbog toga što su ti karbidi prevučeni otpornim oksidima. „Oksidi nastaju mljevenjem osnovne sirovine te se naknadno vrlo teško reduciraju u struji vodika. Svi predstavnici tvrdih metala imaju i prednosti i nedostatke tako da su danas razvijeni višekomponentni tvrdi metali WC - TiC – TaC. Prednost titanovog karbida je da povisuje čvrstoću na povišenim temperaturama, tvrdoću i otpornost na oksidaciju, ali nedostatak im je što im se zbog loše prionjivosti s kobaltom smanjuje unutarnja čvrstoća vezivanja.“²

Tantalov karbid povećava žilavost i čvrstoću površinama alata u usporedbi s titanovim karbidom. Udio kobalta kod njih je od 5% –17%. Kako bi se ostvarila bolja eksploatacijska obilježja kao što su povišenje otpornosti na trošenje, trajanja alata i bolje žilavosti nanose se tanki slojevi TiC, TiN, TiCN ili Al_2O_3 na razne bridove tvrdih metala.

Tvrde metale moguće je podijeliti i prema veličini zrna karbidne faze, sukladno normi EN ISO 4499-2 : 2008.

Veličine zrna karbidne faze može se razvrstati u sljedeće skupine:

- nano $< 0,2 \mu\text{m}$
- ultra fina $0,2 \mu\text{m} - 0,5 \mu\text{m}$
- submikron $0,5 \mu\text{m} - 0,8 \mu\text{m}$
- Fina $0,8 \mu\text{m} - 1,3 \mu\text{m}$

² Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“ , https://www.fsb.unizg.hr/atlantist/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

- Srednja 1,3 μm - 2,5 μm
- Gruba 2,5 μm - 6 μm
- Ekstra gruba > 6 μm

Velike količine tvrdih metala upotrebljavaju se kod pravljenja valjaka, matrica, cilindara, i ostalih dijelova većih masa. Kod primjene ako je zahtjev takav da je važnija otpornost na abrazijsko trošenje od otpornosti na udarna opterećenja, udio kobalta mora biti što niži.

| Vrsta | Mikrostrukturne faze | 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 mikroalati za matične ploče, rezni alati za obradu metala |
| | | 10 - 16 | reznici alati, noževi za papir |
| Submikron | WC, Co | 4 - 16 | reznici alati za metal, alati za vratila |
| | WC-Ni(Cr)(Co) | 4 - 20 | kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi |
| | WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co | 4 - 15 | reznici alati za obradu čelika |
| Fina | WC, Co | 4 - 25 | reznici alati za metal, dijelovi otporni na trošenje |
| | WC-Ni(Cr)(Co) | 4 - 20 | kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, nemagnetični dijelovi |
| | WC-(Ti,Ta,Nb)C-Co | 4 - 15 | reznici alati za obradu čelika |
| Srednja | WC, Co | 4 - 25 | teški uvjeti obrade, obrada metala |
| | WC-Ni(Cr)(Co) | 4 - 20 | kemijsko inženjerstvo, dijelovi za korozivne atmosfere, 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 |

Slika 6 : Područje primjene različitih vrsta tvrdih metala s obzirom na Co [4]

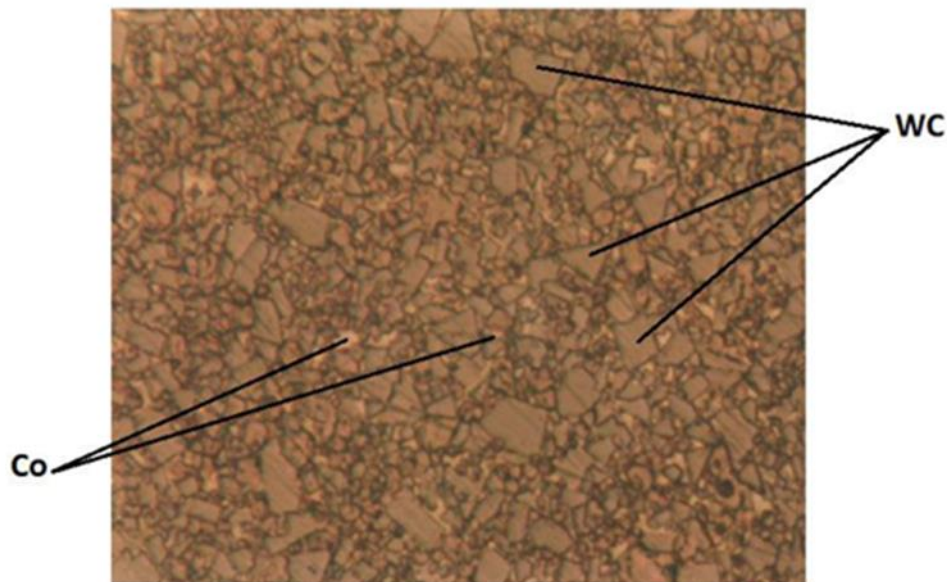
Tvrđi metali imaju veliku primjenu i kod dubokih bušenja zemljine kore, pri kovanju ruda i obradi kamena. Uvođenjem toplog izostatskog prešanja tvrdih metala ostvarila se prilika za primjenu i na alatima s dinamičkim opterećenjem. Valjci nastali od tvrdih metala koji se upotrebljavaju u proizvodnji žice i limova posjeduju veći vijek trajanja. Shodno s tim, količina onog što jedan valjak proizvede je tri puta veće od količine proizvoda valjaka od ostalih materijala. Kako imaju izvanredno glatku površinu valjke nije potrebno dodatno obrađivati.

3.1. Sastav i svojstva tvrdih metala

Mikrostruktura tvrdih metala sastoji se od tri faze:

- alfa faze : WC
- beta faze : „Co, Ni ili Fe
- gama faze : karbidi s kubičnom kristalnom rešetkom (TiC i TaC)³

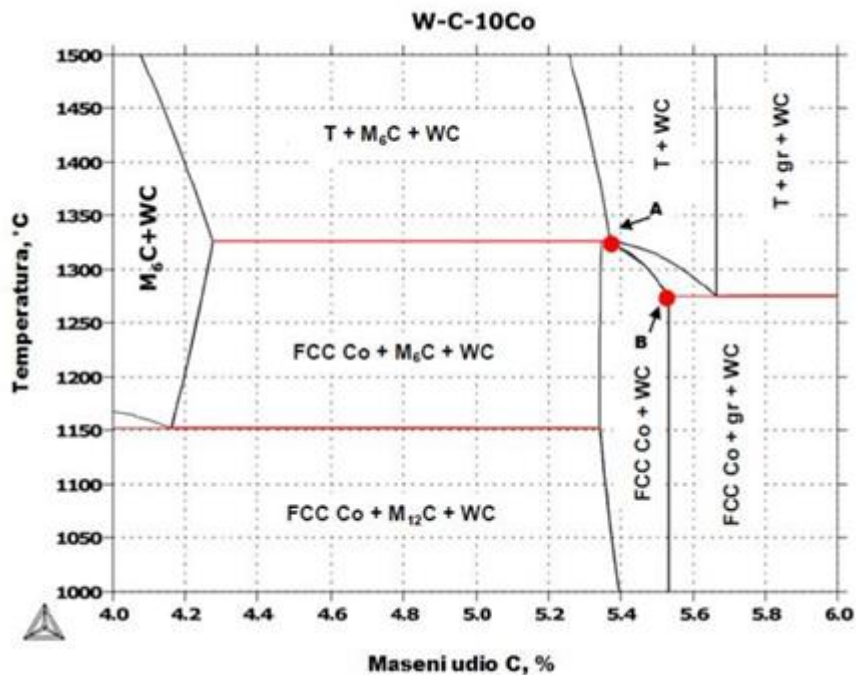
Tvrda ili alfa faza je osnovna komponenta tvrdih metala koja im daje tvrdoću i ima dobru toplinsku i električnu vodljivost te ostala metalna svojstva. Matrica ili beta faza u većini slučajeva je kobalt koji tvrdom metalu daje mekoću i žilavost. Dobro se oblikuje tijekom mljevenja i miješanja, ima veću topivost WC kod temperature sinteriranja te povećanu otpornost na trošenje.



Slika 7 : Mikrostruktura tvrdog metala sustava WC – Co [4]

³ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“ , https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

Većina svjetske proizvodnje tvrdih metala čine metali na bazi volfram karbida i kobaltovim legurama, gdje je postotak kobalta od 3 do 30 %.



Slika 8 : Fazni dijagram pseudobinarnog dijela WC-Co stanja s 10% Co [4]

Dijagram na slici 23. prikazuje praćenje procesa skrućivanja. Kada se izvrši skrućivanje nastati će dvofana struktura FCC Co + WC, kada je udio ugljika u rasponu od minimalnog što je prikazano točkom A koji iznosi 5,39% do maksimalnog koji je prikazan točkom B u iznosu 5.5%.

Kada je iznos manji od minimalnog (točke A) javljaju se dvije ni faze :

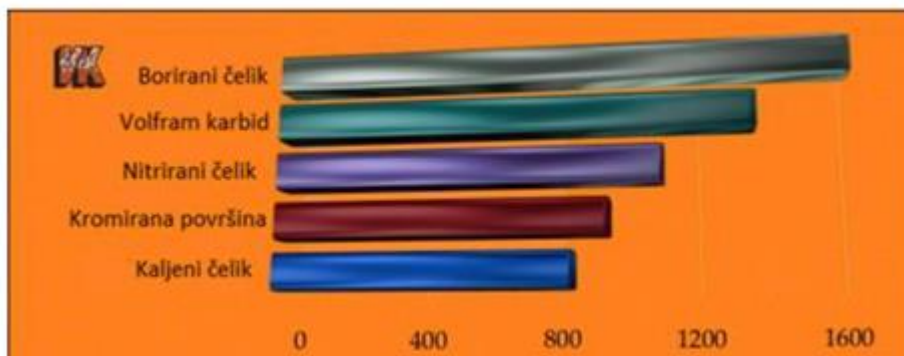
- $M_{12}C(C_{06}W_6C)$
- $M_6C(C_{03}2W_{2.8}C - C_{02}WC)$

Smanjuje se žilavost i čvrstoću proizvoda. Grafit se pokazuje kada je sadržaj ugljika veći od maksimuma (točka B). U procesu sinteriranja potrebno je iskontrolirati te namjestiti parametre postupka koji ovise o sastavu ugljika u polaznom prahu, komadima peći, sastavu C i H₂ produkta raspada veziva te adsorbiranog kisika na površini praha i kisika koji se nalazi u atmosferi.

„Dobra svojstva tvrdih metala su :

- visoko talište
- visoka tvrdoća
- visoka otpornost na trošenje
- visoki modul elastičnosti
- visoka tlačna čvrstoća
- visoka čvrstoća pri povišenim temperaturama
- otpornost na toplinske šokove
- otpornost na koroziju
- visoka toplinska i električna vodljivost“⁴

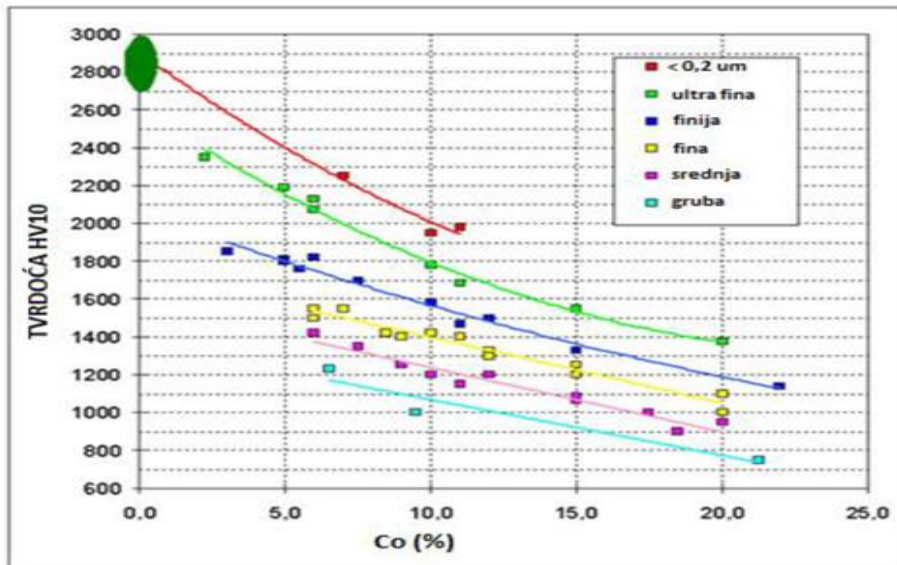
Iznosi tvrdoća su vrlo visoki, čak preko 1000 HV30, a ultra fini i nano tvrdi metali imaju tvrdoću preko 2000 HV30, na Mohsovoj skali tvrdoće iznosi su između 9 i 10.



Slika 9 : Usporedba tvrdoće materijala u različitim stanjima toplinske ili toplinsko kemijske obrade [4]

Žilavost je po važnosti drugo najvažnije svojstvo uz tvrdoću tvrdih metala, ovisi ponajprije o kemijskom sadržaju, veličini čestice polaznog praha, veličina zrna karbida nakon procesa sinteriranja, mikrostrukturi te indikatorima procesa sinteriranja i udjelu veziva. Parametri procesa sinteriranja koji su bitni za dobivanje željene tvrdoće su vrijeme i temperatura u procesu sinteriranja. Kada se podiže temperatura tvrdoća opada; do istoga se dolazi kada se predmet drži na istoj temperaturi sinteriranja duže vremena, kada se zadovolje ti kriteriji dolazi do rasta zrna karbida i oni se grupiraju.

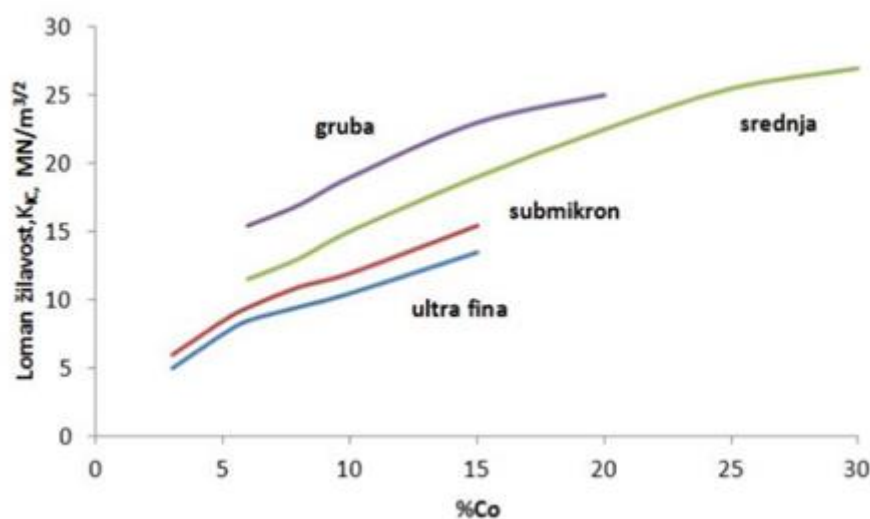
⁴ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“ , https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.



Slika 10 : Dijagram utjecaja veličine zrna te udjela kobalta na tvrdoću tvrdog metala [4]

Na dijagramu su prikazane vrijednosti tvrdoće po Vickersu na apscisi a postotak kobalta na ordinati. U samom dijagramu je vidljivo s kojim se postotkom kobalta izrađuju rezni alati za razne vrste obrade koje su označene bojama, te koje vrijednosti tvrdoće po Vickersu mogu izdržati tijekom obrade.

Žilavost tvrdih metala stvara se od mekše i žilavije matrice te je obrnuto proporcionalna tvrdoći. Kada se povećava udio Co i veličina WC zrna povećava se i žilavost. Na njezine vrijednosti utječe veličina polaznog praha. Kada je na raspolaganju homogena mikrostruktura bez porasta zrna te homogena distribucija kobalta od zrna prema karbidu, nastat će povećana žilavost kao posljedica tog procesa. Svojstva mikrostrukture posebno mikrostrukturni defekti tvrdog metala, nastali u obliku ni -faze i navezanog ugljika, imaju utjecaj na parametre lomne žilavosti. Dok eta faza ni faza M6C oblika čini lomnu žilavost tvrdog metala manjom. Nevezani ugljik isto umanjuje žilavost i nije toliko poguban kao ni faza.



Slika 11 : Zavisnost lomne žilavosti o postotku Co za pojedine skupine tvrdih metala [4]

Na dijagramu su prikazane vrijednosti lomne žilavosti na apscisi a na ordinati postotak kobalta. Iz dijagram se može iščitati razne vrste obrade te koju žilavost materijal s kojim postotkom kobalta posjeduje kako nebi došlo do loma tijekom zadane obrade materijala.

Nakon rasta temperature lomna žilavost je za većinu tvrdih metala stalna sve do temperature 700 °C nakon koje se dešava veliki porast. Taj događaj nije konstantna kod svih tvrdih metala, postoje tvrdi metali kod kojih se ne događa promijena ni kod povišenih temperatura, a postoje i oni kod kojih pri povišenim temperaturama dolazi do smanjenja lomne žilavosti. „Tvrdi metali s matricom Fe ili Ni imaju znatno manju lomnu žilavost s obzirom na WC-Co, dok tvrdi metali s matricom Ni/Cr, Ni/Cr/Cr te Ni/Cr/Cr/Mo lomnu žilavost zadržavaju s povišenim temperaturama i korozivnoj atmosferi.“⁵

3.2. Proizvodnja tvrdih metala

Tvrdi metali nastaju kroz procese metalurgije praha koja se definira kao proces izrade praha i završenih dijelova kroz proces zagrijavanja praha koji je prije bio kompaktan, na temperaturama manjim od temperatura taljenja. U procesu proizvodnje praha nalaze se 4 tehnološke operacije, proizvodnja praha, stvaranje mješavine praha, proces kompaktiranja te proces sinteriranja.

⁵ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“, https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

Postupke proizvodnje metalurgijom praha imaju podijelu u dvije glavne skupine:

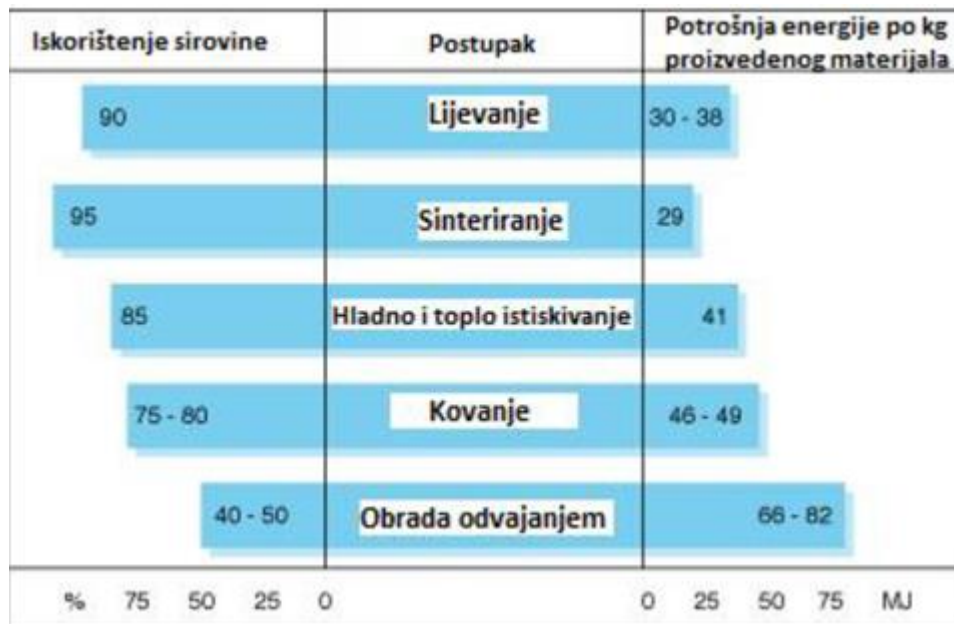
a) konvencionalni postupci – karakteristične za njih su tri glavne tehnološke operacije: miješanje, kompaktiranje praha i sinteriranje. Kroz te postupke proizvode se različite vrste prahova koji su najčešće korišteni u proizvodnji gotovih dijelova metalurgijom praha.

b) postupci kojima nastaju teoretske gustoće – kao primarni cilj ovog procesa proizlazi to da se kroz postizanje teoretske gustoće eliminira porozitet. To se može postići ovim postupcima:

1. kovanje praha
2. injekcijsko prešanje praha (MIM)
3. toplo izostatičko prešanje (HIP)
4. sinteriranje + toplo izostatičko prešanje (sinter + HIP)
5. toplo prešanje
6. kompaktiranje
7. valjanje
8. ekstrudiranje

Kao rezultat ovih postupaka nastaje strukturiranje keramike, visoki temperaturni kompoziti, dijamantni alati, alatni čelici, tvrdi metali te Ni – superlegure. U usporedbi s konvencionalnim metodama kao što su lijevanje i kovanje, metalurgija praha je 40% jeftiniji proces.

Glavne tehnološke operacije konvencionalnih metoda metalurgije praha su one kod kojih su početku polazni prahovi i veziva koji se zatim melju/miješaju. Nakon toga slijedi hladno kompaktiranje ili toplo kompaktiranje, iza kojih operacija dolazi sinteriranje te postupci završne obrade i na kraju se dobije gotov proizvod.



Slika 12 : Odnos iskorištenja materijala i potrošene energije raznim postupcima proizvodnje materijala [4]

| Prednosti | Nedostaci |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - poboljšana magnetska svojstva - razvoj materijala novih mikrostruktura - proizvodnja dijelova gotovog ili skoro gotovog oblika bez naknadne obrade odvajanjem čestica - točne dimenzije gotovih proizvoda - oblikovljivost metala koje je nemoguće oblikovati drugim postupcima - proizvodnja dijelova smjese međusobno netopivih metala, smjese keramike i metala, komponenta u čistom obliku - proizvodnja dijelova željenog stupnja poroziteta - zelena tehnologija, ušteda energije i troškova proizvodnje - pouzdanost procesa i svojstva za kritične primjene - visok stupanj iskoristivosti materijala - mogućnost proizvodnje jednostavnih i složenih oblika | <ul style="list-style-type: none"> - visoka cijena polaznih prahova - skupa i sofisticirana oprema za oblikovanje - skupa i komplicirana izrada kalupa za oblikovanje praha tijekom postupka kompaktiranja - stroga kontrola svih segmenata proizvodnje <ul style="list-style-type: none"> - otežano rukovanje prahovima - zahtijeva se skladištenje i rukovanje praha u čistoj okolini kompaktiranja - mogućnost pojave poroziteta i oksidacije, što rezultira smanjenjem mehaničkih svojstava <ul style="list-style-type: none"> - ograničenja oblika i dimenzija gotovih proizvoda - razlike u gustoći gotovih dijelova u slučaju jednoosnoga kompaktiranja <ul style="list-style-type: none"> - iskoristivo i ekonomično jedino za velikoserijsku proizvodnju |

Slika 13 : Prednosti i nedostaci metalurgije praha [4]

Najbitniji materijali i proizvodi nastali metalurgijom praha su :

Vatrostalni metali - posjeduju veliko talište i teško se oblikuje postupkom lijevanja, te su često jako krhki nakon postupka odljevanja. Metali koji pripadaju toj skupini su W, Mo, Ta, Nb, V.

Sinterirani kompozitni materijali – čine ih dva ili više metala, od kojih je jedan netopiv u drugomu i metali pomiješani s nemetalima na primjer kao oksidi. Pripadnici ove skupine su :

I. elektrokontaktni materijali poput Cu/W, Ag/Cd oksidi te magneti

II. tvrdi metali upotrebljavani za rezne alate ili dijelove koji se često troše poput matrica kroz koje se provlače žice, alata za toplo kovanje. WC – Co je jedan od prvih predstavnika ove skupine te se i dalje najučestalije koristi. Nitridi i boridi su isto predstavnici ove skupine i u posljednje vrijeme im se primjena povećava. Pokušava se naći zamjena za Co zbog njegove skupoće i rijetkosti na tržištu. U skupini tvrdih metala nalaze se Ni, Ni-Co, Ni-Cr, i Ni superlegure i čelici koji su kompleksno legirani.

III. frikcijski materijali korišteni u procesu izrade dijelova spojki i kočnica, abrazivnog sastava ili nekog drugog nemetala, s bakrenom te metalnom matricom

IV. dijamantni rezni alati poput brusnih ploča koje imaju u sebi male dijamantne čestice ujednačeno dispergirane u metalnoj matrici

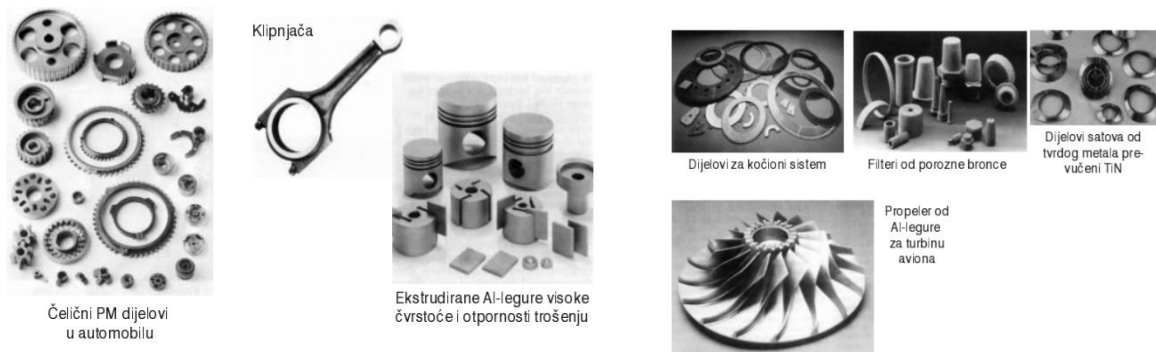
V. ODS materijali – razni kovani dijelovi s fino dispergiranom metalnom fazom koje se u zadnje vrijeme učestalije koriste

Porozni materijali – svoju poroznost dobivaju kao rezultat sinteriranja brinući na uvjete u kojima se primjenjuju. Sudionici te skupine materijala su filteri, membrane i ležajevi koji imaju drugi naziv „samopodmazujući“ ležajevi zbog zadržavanja u ulju.

Neporozni ležajevi – koriste se kada je potrebno izdržati velika opterećenja a izrađeni su od Cu-Pb ili Cu-Pb-Sn na čeličnom materijalu. Osim ekonomske prednosti posjeduju i mikrostrukturnu superiornost.

Konstruktivski dijelovi – prednosti pred ostalim materijalima su im točnost dimenzija i cijena procesa. Konstruktivski dijelovi izrađeni metalurgijom praha imaju bolja svojstva od dijelova koji su oblikova tradicionalnim postupcima.

Specijalne visokokvalitetne legure – nastajanje postupka atomizacije došlo je do mogućnosti proizvodnje čistih, visoko legiranih metalnih prahova. Iz tih prahova nastali su brzorezni čelici ili kompleksne precipitacijski očvrstljivije superlegure na bazi Ni i Co.



Slika 14 : Primjeri dijelova nastali iz praha [11]

3.3. Proizvodnja prahova

Jedan je od najvažnijih postupaka u procesu metalurgije prahova, jer za dobivanje proizvoda željenih karakteristika prahovi imaju presudan značaj. U proizvodnji se upotrebljavaju sljedeći postupci :

- o mehanički - Osnovni načini mehaničkog usitnjavanja su udarno djelovanje, trenje, sječenje ili tlačenje.

- o elektrolitički – prahovi nastaju nakon taloženja na katodi metala u procesu elektrolize. Dobiveni talog se miće s komada, nakon toga pere i suši, te na kraju melje i prosijava te priprema za daljnji rad. Ovisno o svojstvima metala, uvjetima elektrolize te sastavu otopine dobiveni talog može biti rastresiti, čvrsti i visokodisperzni.

- o kemijski – obuhvaća kemijske procese koji sadrže redukciju metalnih smjesa, poput karbonati, nitriti, oksidi ili halogenidi s plinovima ili krutinama. Mogu se dobiti i hidrid – dehidrid procesima, postupkom reakcije sinteze i taloženjem otopine soli metala te isparavanjem-kondenzacijom.

o atomizacija – najbitnija metoda proizvodnje prahova metala. Primjenjuje se dosta široko zbog mogućnosti dobivanja prahova metala visoke čistoće izravno iz taline te je neovisna o fizikalnim i mehaničkim svojstvima čvrstog materijala.

Primjenjuju se četiri „komercijalne metode :

1. dvo-fluidna atomizacija – raspršivanja koristi plin ili vodu
2. atomizacija u vakuum
3. centrifugalna atomizacija – pomoću rotirajućeg diska
4. atomizacija – pomoću rotirajuće elektrode „⁶

Sastoji se od tri stadija taljenja, atomizacije skrućivanja ili hlađenja.

Kemijska metalurška i fizikalna svojstva praha utječu na proces dobivanja tvrdog metala. Kemijski sastav „praha utječe na temperaturu sinteriranja, izbor vrste atmosfere i svojstvo gotovog sinteriranog materijala. Oblik čestica praha ima značajnu ulogu za konačna svojstva sinteriranog materijala. Nepravilne čestice štapićastoga oblika posjeduju niže vrijednosti nasipne gustoće i brzine tečenja, vrlo dobru stlačivost i sinterabilnost.“⁷

Sferne čestice praha imaju daju optimalne rezultate ali imaju i obrnuto recipročna svojstva od nepravilnih čestica. Veličina čestica je također važno fizikalno svojstvo zbog karakteristične plohe po jedinici mase praha kod reakcije s okolinom. Najvažnija metalurška svojstva su nasipna i nabojna gustoća, stlačivost, gustoća sirovca, brzina tečenja i čvrstoća.

3.3.1. Mljevenje i miješanje praha

Mljevenjem praha mijenja se veličina i oblik čestice praha, postiže se homogenizacija dvaju ili više prahova. Kako bi se dobio Wc -Co tvrdi metal najčešće se upotrebljavaju kuglični mlinovi,

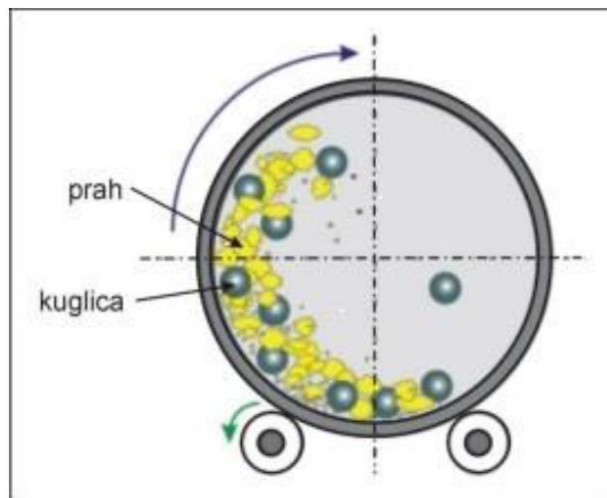
⁶ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“ , https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

⁷ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“ , https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf,

a još su u uporabi i vibracijski, planetarni te vrtložni mlinovi. Materijal od kojih nastaju kuglice za „mljevenje su:

- alatni
- nehrđajući čelici
- očvršnuti Cr-čelici
- keramike
- tvrdi metali“⁸

Kuglični mlinovi obično se koriste za dobivanje sitnijih prahova. Sastoji se od cilindrične komore koja se horizontalno oko svoje osi zakreće te je popunjena prahom i kuglicama za mljevenje. Kod okretanja“ bubnja, kuglice se uslijed trenja o stijenku bubnja penju sve dok kut penjanja ne postane veći od kuta prirodnog nagiba, nakon čega kuglice padaju na materijal i drobe ga.“⁹



Slika 15 : Proces mljevenja materijala u kugličnom mlinu [4]

Miješanjem prahova nastaje njihova homogena mješavina. Miješaju se prahovi različitih veličina čestica istog ili različitog sastava. Pri miješanju, prahovima dodaju se veziva čija je

⁸ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“ , https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

⁹ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“ , https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf,

uloga smanjenje trenja unutar mase praha i obruba alata i praha koji se dodiruju pri kompaktiranju, postizanje jednolične gustoće cijelom dužinom obratka kompakta, sprječavanje oksidacije praha, promjena dimenzija tijekom sinteriranja, postizanja mehaničkih svojstava gotovog proizvoda. Ovisno o prisutnosti veziva u procesu, miješanje može biti mokro ili suho.

Postupak miješanja obavezno provodimo prije kompaktiranja zbog „sljedećih razloga:

- priprema pogodne raspodjele veličina čestica,
- da bi se sjedinili prahovi koji imaju više konstituenata (mehaničko legiranje),
- dodavanje sredstva za podmazivanje pri kompaktiranju,
- priprema vezivnog sredstva za oblikovanje prahova“¹⁰

3.3.2. Kompaktiranje praha

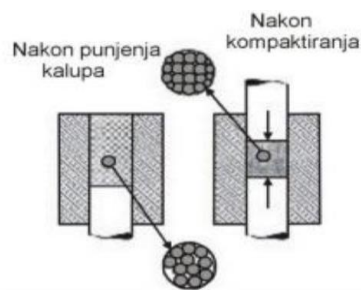
Kompaktiranje je proces gdje se primjenom vanjskog tlaka dobivaju proizvodi s visokom vrijednošću gustoće. Osnovni zadaci kompaktiranja prahova su:

- konsolidacija praha u željeni oblik,
- izvršiti željene krajnje dimenzije osvrćući se na promjene dimenzija koje proizlaze iz sinteriranja,
- izvršiti željeni nivo i tip poroznosti,
- stvoriti željenu čvrstoću komada

¹⁰ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“, https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

3.3.3. Konvencionalno kompaktiranje

Konvencionalno kompaktiranje je učestalo korištena metoda konsolidacije prahova. Vršiti se djelovanjem izvanjskog tlaka na prah s jedne strane (jednostrano prešanje) ili s obje strane (dvostranim prešanjem) uz pritiske od oko 700 MPa i temperaturama od oko 150 °C. Nastaju procesni gustoće osnovnog komada u rasponu od 75% do 85% konačne gustoće. Prednost dvostranog kompaktiranja u odnosu na jednostrano je postizanje homogenije raspodjele gustoće. Također konvencionalno kompaktiranje ima podjelu na hladno kompaktiranje i toplo kompaktiranje. Toplim kompaktiranjem postiže se do 92% vrijednosti konačne gustoće.

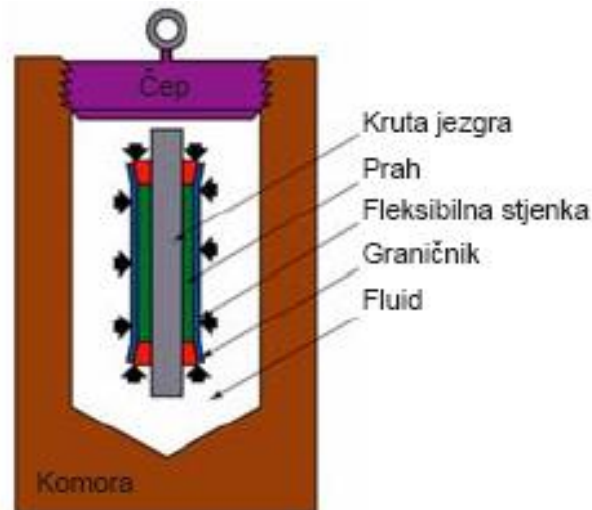


Slika 16 : Zgušnjavanje tijekom kompaktiranja promjenom rasporeda čestica [4]

3.4. Hladno izostatsko prešanje CIP

„Hladno izostatsko prešanje CIP (*cold isostatic pressing*) je postupak kompaktiranja praha primjenom jednoličnog pritiska, kroz fluid (voda ili ulje), iz svih smjerova. Vrijednosti primijenjenog tlaka kreću se u rasponu od 100 do 400 MPa čime nastaju gustoće od 95 do 97% vrijednosti teoretske gustoće.“¹¹ Za vrijeme postupka zgušnjavanja kalup se pomiče zajedno s prahom i rezultira smanjenjem utjecaja trenja te postizanjem jednoličnije gustoće u odnosu na klasično kompaktiranje u kalupu.

¹¹ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“, https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.



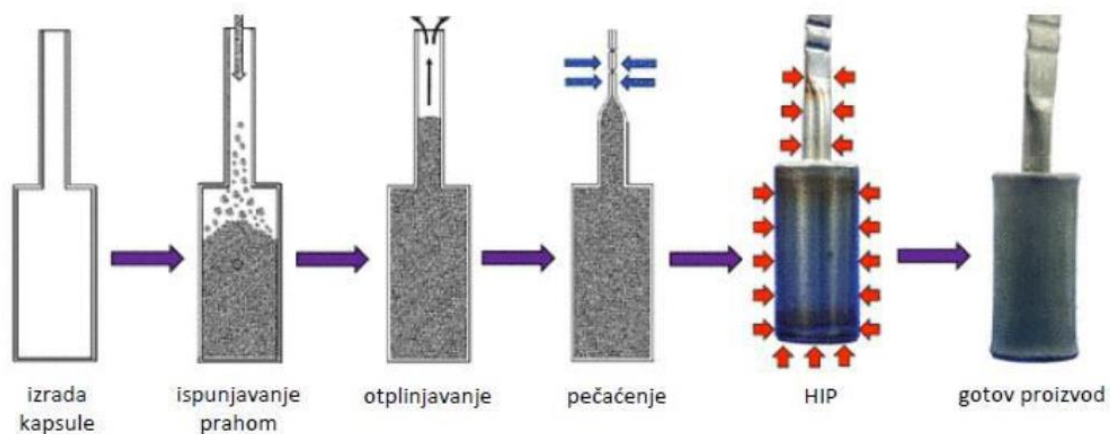
Slika 17 : Postupak hladnog izostatskog prešanja [4]

3.5. Toplo izostatsko prešanje HIP

U postupku toplog izostatskog prešanja pritisak nastaje putem „inertnih plinova (dušika ili argona) iz svih smjerova jednoliko. Pritisci se kreću u rasponu od 20 do 300 MPa na temperaturama od 480 °C za aluminij pa do 1700 °C za volfram. Smatra se da prilikom HIP-procesa (*Hot Isostatic Pressure*), naprezanje uzrokovano tlakom pri određenoj temperaturi prelazi vrijednost vlačne čvrstoće materijala. Plastično tečenje javlja se na mikroskopskoj razini, što uzrokuje nastanak izoliranih pora koje se netom raspadaju, omogućujući pritom kontakt između dviju površina. Omogućuje povezivanje na mjestima dodira difuzijom atoma u oba smjera. Posljedica plastične deformacije praha je postizanje 100%-tne teoretske gustoće gotovoga komada¹² te eliminacija poroziteta.

Postupak toplog izostatskog prešanja započinje izradom kapsule. Nakon izrade ista se puni česticama praha te se otplinjava kako bi nestali nepostojani spojevi. U zavarenu kapsulu pušta se medij, tj. argon i uz kompresor se postiže željeni tlak. Nakon toga uključuje se peć te nastaju željene vrijednosti tlaka i temperature. Postupak, ovisno o materijalu i veličini uzorka, može trajati i do 6 sati. Na kraju postupka otpresak se odvaja od kapsule.

¹² Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“, https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.



Slika 18 : Shematski prikaz toplog izostatskog prešanja -HIP [4]

Toplo izostatsko prešanje WC – Co tvrdih metala radi se nakon mljevenja, miješanja, jednoosnog kompaktiranja u kalupu ili hladnog izostatičkog prešanja, predsinteriranja i sinteriranja. Nakon toga proizvod se namješta u peć za toplo izostatičko prešanje gdje se izostatički tlak primjenjuje na hladne dijelove. Zagrijavanjem na temperature od 1360°C do 1420°C kada se pojavljuje tekuća faza te popunjava pore i šupljine.

Pri maksimalnoj temperaturi nastaju tlakovi u rasponu od 70 do 100 MPa. Ovim postupkom sklanjaju se pore u WC-Co tvrdim metalima kako ne bi došlo do koncentracija naprezanja u reznom alatu.

HIP – postupak rabi se najprije za ove specifične grupe tvrdih metala :

1. „konvencionalne $WC_{6\%}Co$ koji se upotrebljava kod primjena u uvjetima visokog naprezanja, poput alata za bušenje, obradu kamenja
2. tvrdi metali velikog raspona sastava za uporabu gdje se zahtjeva vrhunska površinska obrada
3. tvrdi metali s visokim postotkom Co koji se koristi za izradu većih dijelova gdje nije korišten postupak toplog prešanja „¹³

¹³ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“, https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

4. Postupak sinteriranja

Sinteriranje se kao proces može prikazati kroz postupak konsolidacije praha ili otpreska sadržaja u praćenim uvjetima vremena i temperature. U praksi, sinteriranje se opisuje poput toplinska obrada praha ili kompaktiranog komada pri temperaturama nižim od temperature taljenja osnovnog materijala s ciljem eliminacije poroziteta, postizanja gotovo stvarne gustoće i željenih svojstava.

Ugrijavanjem na visoku temperaturu nastaju ubrzane difuzijske reakcije između atoma čestica praha te njihovog srašćivanja. Temperature zagrijavanja iznose od 60% do 90% temperature taljenje glavnog konstituenta.

Na proces sinteriranja utječu sljedeći parametri:

- temperatura i vrijeme,
- geometrijska struktura čestica praha,
- sastav smjese praha,
- udio nečistoća,
- gustoća kompakta,
- sastav zaštitne atmosfere u peći za sinteriranje.

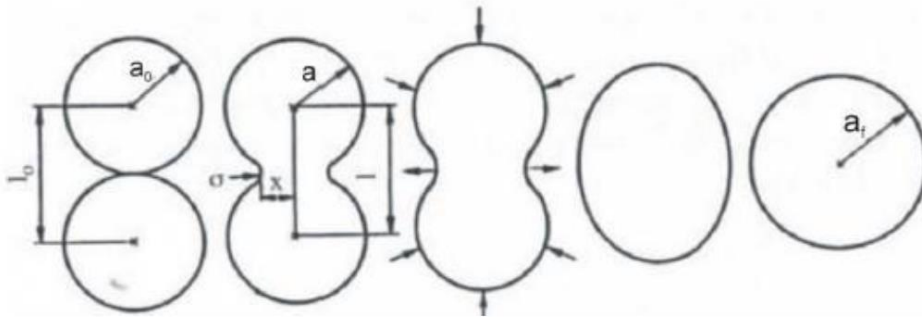
Postupak sinteriranja dijeli se na dva tipa:

- sinteriranje u čvrstom stanju,
- sinteriranje u tekućoj fazi, više od 70% sinteriranih proizvoda dobiveno je ovom metodom.

4.1. Sinteriranje u krutom stanju

Sila koja pokreće sinteriranje u krutom stanju je ostatak slobodne energije na površini alata. Postupak opisuje ogromna difuzija u krutom stanju koja doprinosi sveukupnom postupku zgušnjavanja. Stadiji procesa sinteriranja mogu se podijeliti na nastajanje i rast kontakta, brzo skupljanje (zgušnjavanje) te na konačni stadij kada se čestice približavaju konačnoj gustoći koja je uobičajeno ispod teorijske gustoće materijala. Početak sinteriranja

karakterizira porast površine kontakta između dvije čestice početnog oblika (polumjera a_0) te se kroz različita međustanja formira čestica polumjera a_f .



Slika 19 : Stadiji sinteriranja u krutom stanju [4]

4.2. Sinteriranje u tekućoj fazi

Sinteriranje u tekućoj fazi je najučestaliji proces sinteriranja zbog brzine sinteriranja koja je posljedica ubrzanja difuzije atoma uz prisutnost tekuće faze i potpunog zgušnjavanja bez korištenja izvanjskog tlaka.

Imaju dva načina sinteriranja u tekućoj fazi:

- „tekuća faza nastaje zagrijavanjem mješavine prahova i prisutna je tijekom cijelog visoko temperaturnog dijela postupka sinteriranja, a koristi se za W-Ni-Fe i WCCo sustave,
- tekuća faza nastaje djelomičnim taljenjem predlegiranih prahova zagrijavanjem iznad solidus temperature te se primjenjuje kod alatnih čelika, nehrđajućih čelika i superlegura.

Zgušnjavanje tijekom sinteriranja u prisustvu tekuće faze odvija se u tri faze:

- preuređivanje,
- otopina-reprecipitacija,
- konačna faza. „¹⁴

¹⁴ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“, https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

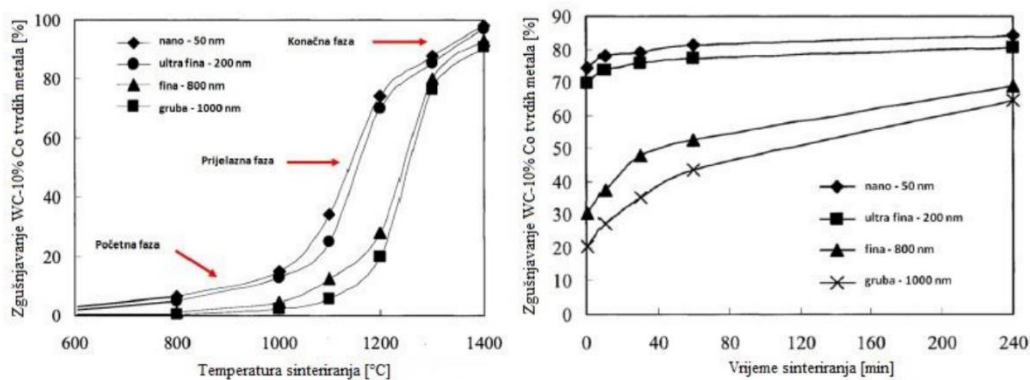


Slika 20 : Prikaz razina sinteriranja u tekućoj fazi [4.]

Sinteriranje u tekućoj fazi najčešće je primijenjen proces za konsolidaciju prahova od volfram karbida s dodatkom kobalta. Komad se ugrijava u pećima za sinteriranje na temperature iznad solidus temperature volfram karbidnih s dodatkom kobalta prahova, gdje se javlja tekuća faza.

Zgušnjavanje započinje u krutom stanju prije stvaranja eutektika, ovisan je o veličini polaznih prahova. Poznato je da se skoro većina zgušnjavanja volfram karbidnih s dodatkom kobalta tvrdih metala odvija na temperaturama ispod eutektičke, u krutom stanju. Znatno stezanje WC-Co tvrdih metala odvija se pri temperaturama od 800 °C do 1250 °C. Vezano za veličinu čestica, u krutom stanju klasični tvrdi metali zgušnjavaju se u opsegu od 65 % do 85 % dok se fini i nano tvrdi metali zgušnjavaju do 90% ukupnog stezanja.

Usporedbom sljedećih dijagrama vidljivo je da sinteriranje WC-Co tvrdih metala više ovisno o temperaturi sinteriranja negoli o vremenu sinteriranja. Grubi i fini prahovi zgušnjavaju se u krutoj fazi do 65%, dok ultra fini i nano prahovi postižu zgušnjavanje do 85%. Veličina čestica polaznih prahova također utječe na brzinu srašćivanja zrna, najveća razlika vidljiva je pri temperaturama od oko 1200 °C.



Slika 21 ; Sinteriranje WC- 10% Co tvrdih metala različitih veličina polaznih prahova [4]

Na slici 21. prikazane su temperature vrijeme sinteriranja kod zagrijavanja nekoliko vrsta tvrdih metala. Lijevi dio fotografije prikazuje ovisnost zgrušavanja s obzirom na temperature a desni dio fotografije s obzirom na vrijeme. Iz dijagrama se mogu iščitati tri faze zagrijavanja, nakon kojih se materijal zgušnjava te vrste obrade pri kojima rezni materijal reagira na kojim temperaturama i za koje vrijeme. Slika je još dodatno objašnjena u tekstu iznad.

Sinteriranje WC-Co tvrdih metala u krutom stanju zbiva se u dvije faze:

- Faza 1. događa se pri niskim temperaturama. Rasute čestice matrice Co šire se po cijeloj površini okolnih volfram karbidnih čestica stim da ih se vlaži što na kraju daje rezultat nastanka krute otopine. Pretvorba prijelaznih površina između WC-plina i Co-plina u prijelaznu površinu WC-Co.

- Faza 2. većinom ovisi o veličini čestica karbida, odvija se na visokim temperaturama. Dolazi do preuređivanja čestica zbog mikroskopskih sila koje uzrokuju zgušnjavanje. Nehomogenost distribucije matrice Co, razlike u gustoći sirovca, površini čestica volfram karbida i veličini zrna kao rezultat dat će nastanak mikropora (posljedica nehomogenosti mješavine) i makropora (posljedica loše granulacije ili pogrešno uzetih tlakova za vrijeme kompaktiranja).

Sinteriranje WC-Co tvrdih metala u tekućoj fazi odvija se u tri faze:

- Preuređivanje – dobivaju se visoke vrijednosti gustoće. Definirano zgušnjavanje događa se zbog kvalitetne topivosti volfram karbida u koblatovoj matrici prije nastanka tekuće faze. Kako se protok Co između zrna karbida javlja ispod eutektičke temperature dolazi do smanjenja slobodne površinske energije. Granice zrna najprije se pojavljuju na mjestima bogatim kobaltom oko nejgovih čestica, to stvara lokalno zgušnjavanje i stvaranje aglomerata čestica karbida. Naslage čestica karbida ovisi o veličini i raspodjeli kobaltovih legura u mješavini.

Proces mljevenja jako utječe na početni stepen sinteriranja. Tanko prevlačenje volfram karbidnog zrna česticama kobalta postiže se postupkom kugličnog mljevenja. Nakon početne faze nastajanja nakupina naknadno se zgušnjavanje događa popunjavanjem praznina matricom kobaltovih legura. Poslije stvaranja tekuće faze daljnji nastanak i širenje čestica brzi su - kao posljedica površinske energije. Kada dolazi do dodira taline i granice volfram karbidnog zrna nastaje jaka kapilarna sila koja će rezultirati mehanizmom preuređivanja.

Otopina – reprecipitacija – ovu fazu karakterizira srašćivanje koje se javlja unutar 10 min postupka sinteriranja. Srašćivanje je izraženije što je veličina čestica polaznog prah manja.

Konačna faza – do ove faze WC-Co tvrdi metali postigli su potpuno zgušnjavanje, daljnje puštanje na temperaturi sinteriranja može dovesti do mikrostrukturnih defekata materijala poput abnormalnog rasta i oblika zrna te raspodjele karbida i veziva, utjecaja na mehanička svojstva.

Sinteriranje volfram karbidnih tvrdih metala s dodatkom kobalta većinom se odvija u atmosferi vodika ili vakuuma. „Vodik pri atmosferskom tlaku stvara reducirajuću atmosferu omogućujući pritom ispravan potencijal kod reakcije oksidacije i pougljičenja kako bi termodinamička ravnoteža tvrdih metala ostala postojana. Kod konvencionalnog sinteriranja sadržaj ugljika praha WC prilagođen je teoretskoj vrijednosti pa tako tvrdi metal sastava 94 WC-6CO početnog sadržaja ugljika oko 5,7 do 5.8 % mase. Izlazi iz peći s vrijednosti $5,74 \pm 0,04$ %. Postupak predsinteriranja izvodi se u rasponu od 500°C do 800°C u atmosferi vodika, da bi se uklonili plastifikator i spriječili kontaminaciju spojevima parne faze nastale iz veziva.”¹⁵ Proces zagrijavanje do temperature 1350 °C izvodi se brzinom oko 6°C/min.

¹⁵ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“, https://www.fsb.unizg.hr/atlantist/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.

Tijekom sinteriranja u atmosferi vodika volfram karbidnih tvrdih metala s kobaltovim legurama sinterirani se komad određeno vrijeme zadržava na temperaturi iznad eutektičke granice, slika 22.

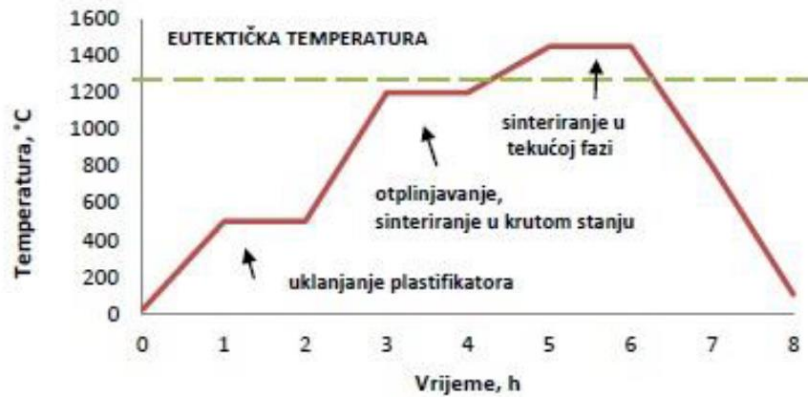


Slika 22: Prikaz karakterističnog ciklusa vrijeme -temperatura sinteriranja u atmosferi vodika WC – Co tvrdih metala [4]

Sinteriranje u vakuumu odvija se u atmosferi vakuuma ili vrlo niskih tlakova, raspona od 1,3 Pa do 133 Pa. Primjenjivanjem niskih tlakova omogućuje se provjera sadržaja konačnog proizvoda pošto je izmjena ugljika i kisika među sinteriranim komadom i atmosferom jako mala. Glavni element provjere sastava napravljenog proizvoda je kemijski sastav polaznog praha karbida (sadržaj ugljika i kisika), a ne brzina reakcija s atmosferom. Promjenu temperature karakteriziraju tri faze:

- **„I. faza** – oko 500°C, u kojoj dolazi do uklanjanja plastifikatora,
- **II. faza** – oko 1200°C, kod kojeg dolazi do otplinjavanja i djelomičnog zgušnjavanja postupkom sinteriranja u krutom stanju,
- **III. faza** – iznad eutektičke temperature, u rasponu od 1350°C do 1500°C, sinteriranje u tekućoj fazi¹⁶

¹⁶ Mrakuzic Filip „TROŠENJE REZNIH PLOČICA NA LANČANIM SJEKAČICAMA PRI EKSPLOATACIJI KAMENA“, https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf, 15.09.2021.



Slika 23 : : Prikaz temperaturnog ciklusa sinteriranja [4]

Za vrijeme procesa zahtjeva se mala brzina ugrijavanja, iza koje dolazi držanje na određenoj temperaturi da bi se dobila željena svojstva krajnjeg proizvoda, naročito u slučaju volfram karbida s koblatom kojima se dodaje TiC, TaC ili NbC. Ako je brzina ugrijavanja prevelika, doći će do zadržavanja plinova u strukturi pa će to za rezultat dati nastajanje pora. Usporenim ugrijavanjem plin CO, stvoren kao rezultat reakcije kisika i ugljika, imat će dovoljno vremena kako bi izašao iz otvorenih pora.

5. Najnoviji trendovi u postupcima obrade materijala

„Kao rezultat daju sve veći razvoj tehnologije a postupci koji spadaju u njih su :

- I. Visokobrzinske obrade
- II. Tvrde obrade
- III. Suhe obrade
- IV. Kriogene obrade
- V. Obrade s malom uporabom SHIP-a
- VI. Laserske obrade
- VII. Mikro obrade
- VIII. Nekonvencionalne obrade

IX. Hidro obrade „¹⁷

5.1. Nastanak materijala reznih alata za visokobrzinsku obradu -glodanje

Osnovni uvjeti koje alati kod takve obrade trebaju zadovoljiti su velika naprezanja, visoke temperature te dobra postojanost. Materijali koji se danas upotrebljavaju u tu svrhu su : „Tvrđi metal skupine P – prevlaka na bazi TiC nudi veliku otpornost na trošenje zadnje površine alata, dok prevlaka na bazi TiN umanjuje trošenje prednje strane površine alata, daljnjom kombinacijom prevlaka dobiva se dobra postojanost reznih alata“¹⁸

Cement – materijal od cementiranog karbida s tvrdim česticama od titana. Prevlake TiC i TiN daju mu veliku otpornost na trošenje, žilavost mu je postojana zbog količine kobalta te je sami materijal otporan na plastične deformacije.

Keramika – ima najbolja svojstva potrebna za VBO, poput dobre otpornosti na trošenje i toplinu. Koriste se za obradu superlegura, gdje se postižu trideset puta već brzine od onih kad se obrađuju karbidi. Manji su posmaci kako je u zahvatu intermitirajuće, manje toplina utječe nego kad bi ga se uspoređivalo s postupkom tokarenja

Kubični bor nitrid (CBN) – materijali velike tvrdoće, ima svojstva velike čvrstoće i otporan je na temperaturni šok. Koristi se kod obrade tvrdih materijala i materijala od sivog lijeva.

Polikristalni dijamant – kompozit koji u sebi sadrži čestice dijamanta te sinterirani s metalnim vezivom. Jako tvrd rezni materijal i dosta otporan na abraziju, s velikom otpornošću na trošenje te dosta niskom kemijskom postojanošću na velikim temperaturama. Koriste se kod ne željeznih materijala i kod fine obrade aluminijske.

¹⁷ Puhek Mihael „Unaprjeđenje konvencionalnih postupaka obrade odvajanjem čestica“
<https://repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb%3A4147/datastream/PDF/view> , 16.09.2021.

¹⁸ Puhek Mihael „Unaprjeđenje konvencionalnih postupaka obrade odvajanjem čestica“
<https://repositorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb%3A4147/datastream/PDF/view> , 16.09.2021.

5.2. Moderni materijali kod reznih oštrica za obradu tokarenja

Poboljšani postupci tokarenja trebaju i materijale koji mogu podnijeti uvjete takve obrade. Konstrukcijska podjela alata za tokarenje se može prikazati s :

- o Monolitnim alatima – u kojima je cijeli rezni alat napravljen od istog materijala te nakon trošenja potrebno ga je naoštriti
- o Reznim alatima s mehaničkim priključenim reznim pločicama – pločice se ne oštire nego kada se potroše se zamjene s novima a držač ostaje isti.

Ako kod VBO obrade ne zadovoljavaju moderne režime obrade alatni čelici, tvrdi materijali i brzorezni materijali se zamjenjuju s pločicama od :

- o Kubični bor nitrid (CBN) – postižu maksimum kod neprekidnog i isprekidanog reza tvrdog čelika. Upotrebljavaju se u krajnjoj obradi superlegura od nikla, obradi sivog lijeva, te jako abrazivnih čelika.
- o Keramika – primjenjuje se kod tokarenja vatrootpornih superlegura s polu isprekidanim rezom
- o PCD – otporan na abraziju, upotrebljava se za tokarenje legura aluminija i kompozitnih materijala.

6. Zaključak

U ovom diplomskom radu prikazan je pregled razvoja materijala od konvencionalnih, alatnih preko tvrdih i brzoreznih čelika do novih vrsta materijala kao što su materijali korišteni kod visoko brzinskih obrada. Pokazan prikaz kroz svojstva koja su bitna za rezni alat tvrdoću, savojnu čvrstoću, žilavost te otpornosti na trošenje, popuštanje i umor. Dokazano je da alatni čelici imaju bolja svojstva od konvencionalnih materijala. U nastavku rada obrađeni su tvrdi metali, njihova podjela, sastav i primjena te proizvodnja.

U tvrde metale spada i alatni čelik iz naslova teme ovog diplomskog rada „alatni čelik na bazi WC -Co (wolfram karbida s legurama kobalta). Pripada skupini klasičnih tvrdih metala, te se primjenjuje kod izrade visoko kvalitetnih reznih alata s velikim brzinama rezanja i visokim kvalitetama površine koje obrađuju. Mogu se podijeliti na grupe K i M gdje mu je osim osnovnog sastava wolfram karbida i kobalta dodan mali postotak TiC ili TaC materijala. Primjena WC -Co tvrdih metala možemo prikazana je kroz razne vrste obrade od nano, ultra fine, submikrona, fine, srednje, grube i ekstra grube u raznim područjima. Kroz prijelaz svojstava i sastava tvrdih metala pokazano je da imaju bolja svojstva i od konvencionalnih i od alatnih materijala. Neka od tih svojstva su visoko talište, visoka tvrdoća, modul elastičnosti, čvrstoća pri povišenim temperaturama, žilavost. Proizvodnja tvrdih metala je opisana kroz proizvodnju prahova, mehaničkim, elektrolitičkim, kemijskim te procesom atomizacije. Dokazano je da fizikalna, metalurgijska i kemijska svojstva praha utječu na proces dobivanja kvalitetnih tvrdih metala. Kod izrade sve kreće od mljevenja i miješanja prahova, kompaktiranja do postupaka hladnog i toplog izostatskog prešanja te postupka sinteriranja. Postupak sinteriranja kod materijala WC – Co (wolfram karbida s dodatkom kobalta) odvija se u dvije faze. Kroz prvu fazu koja se događa na nižim temperaturama čestica Co se podižu uz površine čestica WC. Gdje se događa pretvorba plinova WC – Co u površinu WC -Co. U drugoj fazi postupak se odvija na visokim temperaturama te su bitne veličine čestica karbida. Čestice se preuređuju pod utjecajem mikroskopskih sila. Sinteriranje WC – Co može se odraditi i u tekućim fazama. Te faze su preraspodjela, otapanje – reprecipitacija, konačna faza. Postupak se odvija u atmosferi vodika ili vakuuma.

U zadnjem dijelu dan je pregled novonastalih materijala te razvoj materijala koji je danas doveo do toga da imamo visoko brzinske obrade materijala, koje su imali osnovu u preradi tvrdih metala metalurgijom praha te poboljšavanje materijala s prevlakama PVD i CVD . Cjelokupni razvoj nije donio do pronalaska idealnog reznog alata, ali tvrdi metali imaju sposobnosti najbliže idealnom, i zadovoljavaju svojstva potrebna za današnje postupke visokobrzinske obrade, ali se očekuje ulaganje u poboljšanje ovih materijala kako bi se osigurao što kvalitetniji rezni alat te ostali alati i uređaji.

7. Metodički dio diplomskog rada

Uvod

Temu mojeg diplomskog rada „alatni materijali na bazi WC – Co“ nisam uspio pronaći da se striktno obrađuje u glavnom planu i programu niti jednog predmeta iz strojarskog područja u nastavnom planu i programu. Kako je sadržaj mog diplomskog rada najbliži nastavnom planu i programu predmeta „Tehnički materijali“ koji pripada skupini zanimanja strojarskog područja, odlučio sam ga uvesti kao izborni sadržaj. Predmet se obrađuje u nastavnim programima zanimanja „Strojarski tehničar“, „Strojarsko – računalni tehničar“, „Tehničar za mehatroniku“, „Tehničar za energetiku“, „Brodograđevni tehničar“. Svoju temu bi provodio na satu tog predmeta kao dodatni sadržaj osnovnom sadržaju. Učenici predmet slušaju u prvoj godini 2 sata tjedno, a 70 sati godišnje, dok se obrađuje i u 2. razredu srednje škole 1 sat tjedno i to kao vježbe. Sadržaj bi bio naveden u nastavnom planu i programu za razinu 1. razreda srednje škole. U svrhu upoznavanja učenika te stjecanja znanja o vrstama, sastavom, svojstvima, standardima te primjenom materijala (metala u mojem primjeru alatnih materijala) korištenih u strojarskoj tehnologiji. Posebno se dotaknuvši sadržaj obrađenog u temi mojeg diplomskog rada. Sadržaj bi se obrađivao nakon osnovnog sadržaja o „željezu i njegovim legurama“ kao izborni sadržaj.

Tablica 4 : Nastavni sadržaj predmeta Tehnički materijali ta 1. razred srednje škole

| Rbr. | Nastavna cjelina | Nastavni sadržaj |
|------|----------------------------|---|
| 1. | Uvod u Tehničke materijale | <ul style="list-style-type: none">• Značenje i podjela tehničkih materijala• Osnovna svojstva tehničkih materijala• Osnove metalografije :<ul style="list-style-type: none">- osnovni pojmovi- kristalografija i kristalizacija- dijagrami stanja |
| 2. | Dobivanje sirovog željeza | <ul style="list-style-type: none">• Željezne rude• Talionički dodaci i koks• Visoka peć i proces u visokoj peći• Proizvodi visoke peći |

| | | |
|----|--|--|
| | | |
| 3. | Prerada sirovog željeza u lijevano željezo | <ul style="list-style-type: none"> • Sivi lijev • Žilavi (nodularni) lijev • Tvrdi lijev • Kovkasti (temper) lijev • Čelični lijev |
| 4. | Prerada sirovog željeza u čelik | <p>Postupci dobivanja čelika :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bessemerov i Thomasov postupak • Siemens -Martenov postupak • Postupak dobivanja čelika s upuhivanjem kisika • Elektro postupak dobivanja čelika |
| 5. | Vrste, svojstva, primjena i označavanje čelika i lijevanog željeza | <ul style="list-style-type: none"> • Podjela čelika • Označavanje čelika i lijevanog željeza prema standardima |
| 6. | Obojeni metali i njihove legure | <ul style="list-style-type: none"> • Vrste obojenih metala i njihovih legura • Laki obojeni metali • Legure lakih obojenih metala • Teški obojeni metali • Legure teških obojenih metala |
| 7. | Sinterirani materijali | <ul style="list-style-type: none"> • Sinteriranje • Sinterirani željezni materijali • Sinterirani obojeni metali • Tvrdi metali • Oksidno keramički rezni materijali |
| 8. | Nemetali | <ul style="list-style-type: none"> • Vrste nemetala • Plastične mase • Drvo, guma, koža, tekstil • Staklo, porculan, azbest |
| 9. | Goriva i maziva | <ul style="list-style-type: none"> • Goriva • Maziva |

Nastavna priprema

SVEUČILIŠTE U RIJECI

Odsjek za politehniku

Ime i prezime : Valentino Špehar

PRIPREMA ZA IZVOĐENJE NASTAVE

Škola: Tehnička škola

Mjesto : Rijeka

Razred : 1.A

Nastavni predmet : Tehnički materijali

Kompleks : Tehnički materijali

Metodička (nastavna) jedinica : Vrste, sastav, proizvodnja alatnih materijala

SADRŽAJNI PLAN

Podjela kompleksa na teme

| Rbr | Naziv tema u kompleksu | Broj sati | |
|-----|--|-----------|--------|
| | | Teorija | Vježbe |
| 1. | Podjela čelika | 1 | |
| 2. | Označavanje čelika i lijevanog željeza prema standardima | 1 | |
| 3. | Sinteriranje | 1 | |
| 4. | Sinterirani željezni materijali | 1 | |
| 5. | Tvrđi metali | 1 | |
| 6. | Oksidno keramički rezni materijali | 1 | |

Karakter teme (vježbe, operacije) – metodičke jedinice

Informativni – spoznavanje novog nastavnog sadržaja

PLAN VOĐENJA ORGANIZACIJE NASTAVNOG PROCESA

Cilj (svrha) obrade metodičke jedinice :

Upoznati učenike s sastavom i svojstvima tvrdih metala, proizvodnjom tvrdih metala, njihovom primjenom te proizvodnjom prahova. Kako bi znali raspoznati tvrde materijale po kvaliteti te znati odabrati idealan materijal za izradu reznog alata.

Ishodi učenja (postignuća koja učenik treba ostvariti za postizanje cilja):

ZNANJE I RAZUMIJEVANJE :

- Navesti sastav i podijelu tvrdih metala
- Izdvojiti karakteristike koje trebaju zadovoljiti rezni alati izrađenih od tvrdih metala.
- Navesti prednosti i nedostatke tvrdih metala

VJEŠTINE I UMIJEČA :

- Opisati postupak proizvodnje tvrdih metala
- Prepoznati primjenu tvrdih metala na zadanom primjeru
- Definirati postupak proizvodnje prahova

SAMOSTALNOST I ODGOVORNOST :

- Aktivno pratiti nastavnikovo predavanje te biti aktivan kod odgovaranja na pitanja nastavnika.
- Aktivnost kod postupka ispitivanja svojstava

Organizacija nastavnog rada – artikulacija metodičke jedinice :

| Dio sata | Faze rada i sadržaja | Metodičko oblikovanje | Vrijeme |
|------------|--|---|---------|
| Uvodni dio | Popularno predavanje – uvođenje u nastavno gradivo - Najava teme i uvod u gradivo | Usmeno izlaganje Dijalog s učenicima o poznavanju metala | 10 |
| Glavni dio | Upoznavanje učenika s definicijom tvrdih metala Navođenje podijele tvrdih metala Ispitivanja svojstava tvrdih metala – tvrdoće žilavosti, vlačne čvrstoće | Frontalni oblik rada ; verbalna i dijaloška metoda izlaganja Demonstracijska metoda Dokumentacijska metoda | 70 |

| | | | |
|-------------|--|---------------------|----|
| | Prikaz primjera proizvodnje prahova | | |
| Završni dio | Ponavljanje glavnih pojmov nastavne jedinice | Dijalog s učenicima | 10 |

Posebna nastavna sredstva, pomagala i ostali materijalni uvjeti rada :

Nastavna pomagala : računalo, projektor, kidalica, Sharpiyev bat

Nastavna sredstva : PowerPoint prezentacija, školska ploča, kreda, primjerci materijala – čelik

Korelativne veze metodičke jedinice s ostalim predmetima i područjima :

- Radioničke vježbe

Metodički oblici koji će se primjenjivati tijekom rada :

Uvodni dio :

- Usmeno izlaganje, popularno predavanje kako bi se pobudila znatiželja kod učenika za sadržaj nastavnog sata, uvod u sat.
- Dijalog s učenicima o poznavanju metala, ponavljanje i provjeravanje razine znanja učenika o metalima.

Glavni dio :

- Dijalog s učenicima o vrstama tvrdih metala te definiranje sastava tvrdih metala
- Demonstracijska metoda prikaz ispitivanja tvrdoće nastavnog primjerka materijala, žilavosti i ostalih svojstava na kidalici.
- Usmeno izlaganje i komentiranje primjera proizvodnje prahova

Završni dio :

- Komentiranje s učenicima o rezultatima ispitivanja, ponavljanje glavnih pojmova

Izvori za pripremanje nastavnika :

1. Matošević Mijo: Tehnologija obrade i montaže
2. Toufar Franjo: Tehnički materijali 1, Školska knjiga, Zagreb
3. Vlaić Zvonimir: Osnove tehničkih materijala

Izvori za pripremanje učenika :

1. 1.Obvezni udžbenik predmeta zadanog nastavnog programa
2. 2.Internet
3. Bilješke s nastave

TIJEK IZVOĐENJA NASTAVE – NASTAVNI RAD

Uvodni dio sata

Na početku sata pozdravljam učenike te ih upoznajem s temom današnjeg nastavnog sata. Kako smo na prošlom satu radili metale, podjelu čelika i označavanje čelika prema standardima kroz nekoliko pitanja se prisjetimo tog gradiva. Nakon toga kroz popularno predavanje ih uvodim u temu današnjeg sata, navodim glavne pojmove koje ćemo spominjati na satu.

Glavni dio sata

Glavni dio sata će biti obrađen u dva dijela. U prvom dijelu proći ćemo kroz teorijski dio nastavnog sata, a u drugom djelu ćemo obaviti ispitivanja svojstava na primjercima materijala metala (čelika). Nakon što sam ih uveo u temu današnjeg nastavnog sata prelazimo na podjelu tvrdih metala. Prikazujem im slike na prezentaciji. Definiramo svrhu tvrdih metala. Kroz dijalog pričamo o primjeni tvrdih metala. Na power point prezentaciji im pokazujem slike primjene. Nakon toga pričamo o prahovima te o proizvodnji prahova. U nastavku im puštam kratki video uradak prikaza postupka proizvodnje prahova. U praktičnom djelu sata prelazimo na ispitivanje svojstava materijala. Kroz demonstracijsku metodu prikazujem im postupak ispitivanja vlačne čvrstoće na kidalici za odabrani primjerak čelika. Učenici dokumentiraju dobivene rezultate. Nakon toga izvodimo ispitivanje žilavosti za odabrani primjerak čelika na

„Sharpyevom batu „. Učenici nakon postupka ispitivanja dokumentiraju rezultate postupka ispitivanja. Kada smo proveli ispitivanje vlačne čvrstoće i žilavosti, učenicima puštam video uradak na kojem je prikazano ispitivanje tvrdoće Vickers metodom. Nakon toga komentiramo viđeno u video uratku.

Završni dio sata

U završnom dijelu kroz dijalog iskomentiramo provedene postupke ispitivanja, te dobivene rezultate. Ponavljamo glavne pojmove obrađene na nastavnom satu. Do kraja sata im zadajem domaću zadaću da istraže glavne karakteristike alata s kojima smo proveli ispitivanje, te da iz dobivenih rezultata ispitivanja naprave dijagramu naprezanja materijala. Na kraju sata pozdravljam učenike.

Izgled ploče

Tvrđi metali

Podjela tvrdih metala :

- klasični
- specijalni

Svojstva tvrdih metala :

- visoka tvrdoća
- visoka otpornost na trošenje
- visoki modul elastičnosti
- otpornost na koroziju
- visoka čvrstoća pri povišenim temperaturama

Proizvodnja tvrdih metala :

- konvencionalni postupci
- postupci kojima nastaju teoretske gustoće

Proizvodnja prahova :

- mehanički
- elektrolitički
- kemijski
- atomizacija

(potpis studenta)

Pregledao : _____

Datum : _____

Osvrt na izvođenje :

Ocjena : _____

Potpis ocjenjivaća : _____

Datum : _____

8. Literatura

1. https://www.researchgate.net/profile/Mirsada-Oruc/publication/338765814_ALATNI_CELICI_I_OSTALI_ALATNI_MATERIJAL_I_-_svojstva_i_primjene/links/5e2980e492851c3aadd2790f/ALATNI-CELICI-I-OSTALI-ALATNI-MATERIJALI-svojstva-i-primjene.pdf
2. <http://repozitorij.fsb.hr/9018/1/Diplomski%20rad%20Ivan%20Mate%C5%A1a.pdf>
3. https://www.vuka.hr/fileadmin/user_upload/knjiznica/on_line_izdanja/MATERIJALI_II-KOSTADIN.pdf
4. https://www.fsb.unizg.hr/atlantis/web/sites/fsbonline/newsboard/372/27830/Filip_Mrakuzic_zavrzni_rad-final_korigirano_FMV2.pdf
5. https://vub.hr/images/uploads/5816/tehnicki_materijali_-_i_dio_-_metalni_materijali.pdf
6. <https://core.ac.uk/download/pdf/34006256.pdf>
7. <http://repozitorij.fsb.hr/3260/1/Zavr%C5%A1ni%20rad-Danijel%20Grli%C4%87.pdf>
8. <http://repozitorij.fsb.hr/5803/1/Razum%20Tomislav%20Diplomski%20rad.pdf>
9. https://www.researchgate.net/profile/Mirsada-Oruc/publication/338765814_ALATNI_CELICI_I_OSTALI_ALATNI_MATERIJAL_I_-_svojstva_i_primjene/links/5e2980e492851c3aadd2790f/ALATNI-CELICI-I-OSTALI-ALATNI-MATERIJALI-svojstva-i-primjene.pdf
10. <https://iu-travnik.com/wp-content/uploads/2020/01/Rijad-Red%C5%BEi%C4%87-%E2%80%93-ZAVR%C5%A0NI-RAD-MATERIJALI-REZNOG-ALATA.pdf>
11. <http://hdmt.hr/wp-content/uploads/2016/03/1.pdf>
12. <https://repozitorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb%3A4147/datastream/PDF/view>

