

# Utjecaj veličine zrna volfram karbida (WC) na svojstva tvrdih metala

---

**Porubić, Leo**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:231:215504>

*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**

Diplomski sveučilišni studij politehnike i informatike

Leo Porubić

Utjecaj veličine zrna volfram karbida  
(WC) na svojstva tvrdih metala

Diplomski rad

Mentorica: Izv. prof. dr. sc. Mateja Šnajdar

Rijeka, 2023.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
**Studij politehnike**

Diplomski sveučilišni studij politehnike i informatike

Leo Porubić

The influence of the grain size of  
tungsten carbide (WC) on the properties  
of hard metals.

Diplomski rad

Mentorica: Izv. prof. dr. sc. Mateja Šnajdar

Rijeka, 2023.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
**Studij politehnike**

Diplomski sveučilišni studij politehnike i informatike

Leo Porubić

Mat. broj: 9998000609

Utjecaj veličine zrna volfram karbida  
(WC) na svojstva tvrdih metala

Diplomski rad

Mentorica: Izv.prof. dr. sc. Mateja Šnajdar

Rijeka, 2023.

Izražavam svoju iskrenu zahvalnost za izradu ovog diplomskog rada, koja je rezultat samostalnog rada uz korištenje znanja stečenog tijekom mojih studija i relevantne literature.

Želim se srdačno zahvaliti svima koji su me podržali i pružili svoje dragocjene savjete tijekom ovog procesa. Posebno želim zahvaliti mentorici Doc. dr. sc. Mateji Šnajdar na njezinom vremenu, stručnim savjetima i neprestanoj podršci. Njezina mentorstva su bila ključna za vođenje ovog rada ka uspješnom završetku.

Također, zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima, djevojci i kolegama na strpljenju i neumornoj podršci tijekom trajanja studija. Vaša podrška bila je neizmjeran izvor inspiracije i motivacije.

Ovaj rad ne bi bio moguć bez vas, i za to vam iskreno zahvaljujem.

Leo Porubić

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
Studij politehnike  
Rijeka, 17.03.2023.

## Zadatak za diplomski rad

Pristupnik: Leo Porubić

Naziv diplomskog rada: Utjecaj veličine zrna volfram karbida (WC) na svojstva tvrdih metala

Naziv diplomskog rada na eng. jeziku: Influence of tungsten carbide (WC) grain size on properties of hardmetals

Sadržaj zadatka:

Potrebno je ispitati utjecaj veličine zrna volfram karbida (WC) na svojstva tvrdih metala. Potrebno je proučiti kako različite veličine zrna utječu na tvrdoću, a time i svojstva poput otpornosti na trošenje. U radu će se koristiti različite veličine zrna volfram karbida (WC) u različitim omjerima kako bi se dobili tvrdi metali s različitim karakteristikama. Osim toga, bit će provedena analiza mikrostrukture tvrdih metala kako bi se bolje razumjelo kako veličina zrna volfram karbida utječe na njihova svojstva. Rezultati ovog istraživanja mogu biti korisni za razvoj tvrdih metala s poboljšanim svojstvima i boljom prilagodbom različitim industrijskim primjenama.

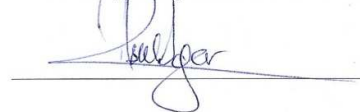
U završnom zadatku treba slijediti **Upute o izradi diplomskog rada.**

Mentor: Doc. dr.sc. Mateja Šnajdar Musa

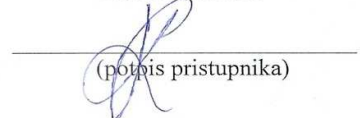


(potpis mentora)

Voditelj za diplomske radove:



Zadatak preuzet:



(potpis pristupnika)

## Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Tvrđi metali .....	2
2.1.1 Sastav .....	2
2.1.2 Svojstva .....	3
2.2 Primjena tvrdih metala u različitim industrijama .....	3
2.2.1 Strojogradnja.....	3
2.2.2 Automobilska industrija .....	3
2.2.3 Rudarstvo .....	3
2.2.4 Elektronika .....	3
2.2.5 Naftna i plinska industrija .....	3
3. Uloga volfram karbida (WC) u poboljšanju svojstava tvrdih metala .....	4
3.1 Definiranje uloge volfram karbida (WC) .....	4
3.1.1 Mikrostrukturalna konfiguracija WC-a .....	4
3.1.2 Doprinosi svojstvima tvrdih metala.....	4
3.2 Ključne prednosti volfram karbida (WC) u tvrdim metalima .....	4
3.2.1 Povećanje tvrdoće i habanja otpornosti .....	4
3.2.2 Termička stabilnost .....	5
3.2.3 Poboljšana lomna žilavost.....	5
3.2.4 Poboljšana učinkovitost obrade.....	5
3.3 Raznolika primjena tvrdih metala s WC-om .....	5
4. Primjena i područje volframa.....	6
4.1 Općenita primjena volframa .....	6
4.2 Uloga volframa u proizvodnji čeličnih alata.....	7
4.3 Osnovni karbid volfram karbida.....	8
4.4 Legura visoke gustoće.....	9
4.5 Legura za visoke temperature i otpornost na habanje.....	10
5. Utjecaj veličine zrna na svojstva materijala .....	12
5.1 Utjecaj na mehanička svojstva materijala .....	12
5.2 Utjecaj na termička svojstva materijala .....	12
5.3 Utjecaj na električna svojstva materijala .....	13
5.4 Utjecaj na kemijska svojstva materijala .....	13
6. Varijacije veličine zrna u tvrdim metalima s WC-om .....	13
7. Metodologija istraživanja.....	14
7.1 Tipovi materijala .....	14

7.2	Veličina zrna .....	15
7.3	Proces proizvodnje WC-Co tvrdih metala sa Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> inhibitorima .....	16
8.	Metalurgija praha .....	17
8.1	Osnove metalurgije praha.....	17
8.2	Proizvodnja praha .....	19
8.3	Mljevenje praha .....	20
8.4	Kuglično mljevenje .....	21
8.5	Mikroskopska analiza .....	23
8.6	Kompaktiranje praha i postupci konsolidacije .....	26
8.7	Sinteriranje.....	27
8.8	Peći za sinteriranje .....	28
9.	Eksperimentalni dio .....	30
9.1	Opis postupaka .....	30
10.	Analiza mikrostrukture.....	32
10.1	Proizvodnja uzorka.....	32
10.2	Ispitna oprema .....	32
10.3	Analiza uzoraka .....	33
11.	Analiza mehaničkih svojstava .....	36
12.	Zaključak.....	38
13.	Metodički dio .....	39
13.1	Opis razloga za obrađivanje sadržaja iz diplomskog rada.....	39
13.2	Reducirani izvedbeni nastavni program.....	40
14.	Literatura.....	49



## Popis slika

Slika 1. Tvrdi metali [1].....	2
Slika 2. Volfram/čelik [5] .....	7
Slika 3. Primjena volframa za visoku gustoću [5] .....	9
Slika 4. Primjena volframa za visoke temperature i otpornost na habanje [5].....	10
Slika 5. Osnovni procesi metalurgije praha[21].....	17
Slika 7.. Proces mljevenja [14] .....	20
Slika 8. Shematski prikaz procesa mljevenja materijala pomoću mlina s kuglicama [15] .....	22
Slika 9. Razne vrste kuglica za mljevenje [16].....	22
Slika 10. Mlin s kuglicama [18,19].....	23
Slika 11. Shema svjetlosnog mikroskopa (SM) [13] .....	24
Slika 12. Shema a)skenirajućeg (SEM) i b) translacijskog (TEM) elektronskog mikroskopa [16].....	25
Slika 13. Zgrušavanje prilikom kompaktiranja.....	26
Slika 14. Prikaz dva tipa sinteriranja metalnog praha [6] .....	28
Slika 15. Peć za sinteriranje [20] .....	29
Slika 16. Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha [11].....	31
Slika 18. Mikrostruktura uzorka 1 [10].....	34

## Popis tablica

Tablica 1. Svojstva TM (primjer dat za K vrste TM) [1].....	3
Tablica 2. Osobine postupaka metalurgije praha [11] .....	19
Tablica 3. Postupci proizvodnje prahova metala i primjena[13] .....	19
Tablica 4. Karakteristike polaznih prahova[10].....	32
Tablica 5. Rezultati mjerenja za uzorak 1 i 2.....	36
Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće za uzorak 1.....	37
Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće za uzorak 2.....	37
Tablica 9. Nastavni sadržaj Tehnički materijali za 1. razred srednje škole .....	40

## **SAŽETAK**

Ovaj diplomski rad istražuje utjecaj veličine zrna volfram karbida (WC) na svojstva tvrdih metala. Volfram karbid, često korišten kao kompozit u tvrdim metalima, ima različite veličine zrna koje mogu značajno utjecati na tvrdoću, čvrstoću, izdržljivost i druge ključne karakteristike tvrdih metala.

Ovaj istraživački rad koristi laboratorijske testove, mikroskopsku analizu i mehanička ispitivanja kako bi se analizirao utjecaj veličine zrna volfram karbida na svojstva tvrdih metala. Rezultati istraživanja pružaju dublje razumijevanje kako se promjene u veličini zrna WC-a odražavaju na performanse tvrdih metala, što može biti od iznimnog interesa za inženjere i industriju.

Ključne riječi: volfram karbid, tvrdi metali, veličina zrna, svojstva materijala, mehanička svojstva.

## **SUMMARY**

This master's thesis explores the influence of the grain size of tungsten carbide (WC) on the properties of hard metals. Tungsten carbide, commonly used in hard metals, comes in various grain sizes that can significantly impact hardness, strength, durability, and other key characteristics of hard metals. This research employs laboratory tests, microscopic analysis, and mechanical testing to analyze the impact of tungsten carbide grain size on the properties of hard metals. The research results provide a deeper understanding of how changes in the WC grain size affect the performance of hard metals, which can be of great interest to engineers and the industry.

**KEYWORDS:** tungsten carbide, hard-metals, grain size, material properties, mechanical propertie

## 1. UVOD

Tvrđi metali imaju ključnu ulogu u brojnim industrijskim sektorima zbog svojih izvanrednih mehaničkih svojstava, visoke otpornosti na habanje i iznimne termičke stabilnosti. Njihova primjena obuhvaća područja kao što su strojogradnja, automobilska industrija, naftna i plinska industrija, rudarstvo, elektronika i mnoge druge. Kao rezultat svojih jedinstvenih svojstava, tvrđi metali omogućuju povećanje trajnosti alata, poboljšanje učinkovitosti procesa i smanjenje troškova održavanja u različitim industrijskim okruženjima.

Jedan od najčešće korištenih tvrdih metala je legura volfram karbida (WC), koja je poznata po svojoj iznimnoj tvrdoći, visokoj otpornosti na habanje i dobroj toplinskoj stabilnosti. WC se široko koristi kao nadogradnja na alatima za rezanje, brusilicama, burgijama i drugim alatima koji su izloženi visokim silama i habanju. Ova legura se sastoji od sitnih čestica volfram karbida koje su vezane zajedno matricom od kobalta ili drugih metala.

Unatoč velikom broju istraživanja koja su provedena u području tvrdih metala, istraživanja o utjecaju veličine zrna volfram karbida na svojstva tvrdih metala još uvijek ostaju aktualna i zanimljiva. Veličina zrna WC-a može značajno utjecati na tvrdoću, čvrstoću, lomnu žilavost, otpornost na habanje i druge mehaničke karakteristike tvrdih metala. Razumijevanje ove veze može pružiti nove uvide u optimizaciju materijala i dizajn novih alata s poboljšanim performansama.

Stoga, cilj ovog diplomskog rada je istražiti utjecaj veličine zrna volfram karbida na svojstva tvrdih metala. Kroz eksperimentalni pristup, analizirat će se promjene u mehaničkim svojstvima tvrdih metala pri različitim veličinama zrna WC-a. Ovo istraživanje ima potencijal da pruži vrijedne informacije industriji o optimalnom odabiru veličine zrna WC-a za specifične primjene tvrdih metala.

U nastavku rada bit će prikazana relevantna literatura, metodologija istraživanja, eksperimentalni rezultati, njihova analiza i rasprava o dobivenim rezultatima. Na temelju tih rezultata, bit će izneseni zaključci i sugerirani smjerovi za daljnja istraživanja u području utjecaja veličine zrna volfram karbida na svojstva tvrdih metala.

## 2. TVRDI METALI

Tvrđi metal, poznat i kao "widia" što potječe od njemačkog izraza "wie diamant" (što znači "kao dijamant"), predstavlja primjer kompozitnog materijala. Kompozitni materijali se sastoje od najmanje dva metala ili više, koji zadržavaju svoju strukturu čak i u tekućem stanju, ili uključuju kombinacije metala s nemetalnim komponentama poput oksida, borida, nitrida i drugih čvrstih tvari visoke otpornosti.

Tvrđi metali su ključni materijali s nevjerojatnim mehaničkim svojstvima i širokom primjenom u različitim industrijama.[1]



Slika 1. Tvrđi metali [1]

### 2.1.1 Sastav

Tvrđi metal (TM) se proizvodi koristeći osnovni materijal volfram karbid (WC) kao teško taljivu fazu koja pruža visoku tvrdoću, dok se kobalt (Co) koristi kao vezna faza koja doprinosi žilavosti TM-a. Dodatno, karbidi titana (TiC), tantala (TaC) i niobija (NbC) također se mogu dodati kako bi se poboljšala svojstva TM-a za specifične namjene, kao što su visoka tvrdoća ili otpornost na visoke temperature tokom upotrebe.

Kombiniranjem ovih komponenti i primjenom odgovarajućih tehnoloških procesa dobivaju se tvrđi metali sa definiranim karakteristikama. Izbor komponenti i tehnoloških postupaka ključni su za krajnja svojstva tvrdog metala te na njegove moguće primjene.

### 2.1.2 Svojstva

Tvrđi metal (TM) posjeduje izvanredna svojstva u smislu tvrdoće, otpornosti na habanje, čvrstoće, otpornosti na koroziju i izdržljivosti pri visokim temperaturama. Ova izvanredna svojstva proizlaze iz specifičnih fizikalno-kemijskih karakteristika, kako je prikazano u Tablici 1.

Tablica 1. Svojstva TM (primjer dat za K vrste TM) [1]

ISO oznaka TM	WC %	CO %	Y $g/cm^3$	TVRDOĆA HV	ŽILAVOST N/mm <sup>2</sup>	STRUKTURA	Veličina zrna WC $\mu m$
K-10	94	6	15,0	1650	1500	Fina	1
K-10	94	6	15,0	1550	1700	Srednja	1,5
K-10	94	9	14,6	1500	2000	Srednje gruba	2,5

## 2.2 Primjena tvrdih metala u različitim industrijama

### 2.2.1 Strojogradnja

U strojogradnji, tvrdi metali se često koriste za izradu alata za rezanje metala i obradu površina. Njihova sposobnost da podnesu visoke temperature generirane trenjem omogućuje precizno oblikovanje i obradu metala. [2]

### 2.2.2 Automobilska industrija

U automobilskoj industriji, tvrdi metali igraju ulogu u proizvodnji komponenata motora, kočnica i drugih dijelova koji su izloženi visokim temperaturama i trenju.

### 2.2.3 Rudarstvo

Rudarske bušilice i alati za kopanje zahtijevaju iznimnu otpornost na habanje kako bi izdržali ekstremne uvjete pod zemljom. Tvrđi metali su nezamjenjivi u ovim primjenama.

### 2.2.4 Elektronika

Tvrđi metali se koriste u izradi alata za rezanje i oblikovanje materijala u proizvodnji mikročipova i drugih elektroničkih komponenata.

### 2.2.5 Naftna i plinska industrija

U uvjetima visokog tlaka i temperature u naftnoj i plinskoj industriji, tvrdi metali se primjenjuju za izradu alata i opreme koji se koriste u bušenju i istraživanju.

### **3. ULOGA VOLFRAM KARBIDA (WC) U POBOLJŠANJU SVOJSTAVA TVRDIH METALA**

#### **3.1 Definiranje uloge volfram karbida (WC)**

Volfram karbid (WC) je ključni sastojak tvrdih metala, koji se sastoji od intermetalnog spoja volframa i ugljika. Njegova jedinstvena mikrostruktura i svojstva čine ga neophodnim za postizanje izvanrednih performansi tvrdih metala.

##### **3.1.1 Mikrostrukturalna konfiguracija WC-a**

Mikrostruktura tvrdih metala sastoji se od čestica WC-a ugrađenih u matricu drugih metala. Ova konfiguracija omogućuje optimalnu ravnotežu između tvrdoće i žilavosti, čime se osigurava da tvrdi metali zadrže oštrinu i izdržljivost tijekom uporabe.

##### **3.1.2 Doprinosi svojstvima tvrdih metala**

Dodavanje WC-a tvrdim metalima značajno poboljšava njihova mehanička svojstva. WC povećava tvrdoću i otpornost na habanje, ključne faktore u produženju životnog vijeka alata i smanjenju troškova održavanja. Također, WC doprinosi lomnoj žilavosti i čvrstoći, čime se smanjuje rizik od loma tijekom intenzivnih obradnih procesa. [4]

#### **3.2 Ključne prednosti volfram karbida (WC) u tvrdim metalima**

##### **3.2.1 Povećanje tvrdoće i habanja otpornosti**

Kristalna struktura WC-a pruža izuzetnu tvrdoću, što značajno povećava otpornost na habanje tvrdih metala. To omogućava alatima da zadrže svoju oštrinu i performanse čak i pod visokim opterećenjima i intenzivnim procesima obrade.

Tvrdoća se obično mjeri različitim skalama, poput Vickersove, Rockwellove ili Brinellove skale. Volfram karbid (WC) ima izuzetno visoku tvrdoću. Primjerice, tvrdoća čistog WC-a može biti oko 2200 do 2500 HV (Vickersova skala). Tvrdi metali koji sadrže WC obično imaju tvrdoću koja se kreće između 1500 i 2200 HV, ovisno o sastavu i postupku proizvodnje.

Otpornost na habanje mjeri se gubitkom materijala tijekom trenja, abrazije ili sličnih procesa. WC je poznat po izvrsnoj otpornosti na habanje. Vrijednosti otpornosti na habanje ovise o mnogim čimbenicima, uključujući strukturu, sastav i uvjete obrade, pa mogu varirati. Tvrdi metali s visokim udjelom WC-a često imaju gubitak mase (habanje) izražen u gramima po toni obradaka (g/T).



### 3.2.2 Termička stabilnost

WC je poznat po svojoj stabilnosti pri visokim temperaturama. Ovo svojstvo omogućuje tvrdim metalima da zadrže svoje mehaničke karakteristike čak i pri visokim temperaturama generiranim tijekom procesa obrade, čime se osigurava dosljedna učinkovitost.

WC je stabilan pri visokim temperaturama, čime se osigurava da mehanička svojstva tvrdih metala s WC-om ostanu dosljedna i pri povišenim temperaturama tijekom procesa obrade. Točne vrijednosti termičke stabilnosti ovise o specifičnom sastavu tvrdih metala, ali se obično mjeri prema temperaturnim tolerancijama tijekom procesa obrade.

### 3.2.3 Poboljšana lomna žilavost

Inkorporacija WC-a u tvrde metale pruža bolju raspodjelu stresa unutar materijala. Ovo poboljšava lomnu žilavost i sprječava lom alata tijekom rada pod ekstremnim uvjetima, povećavajući trajnost i pouzdanost alata.

Lomna žilavost odnosi se na sposobnost materijala da apsorbira energiju pri lomu, odnosno koliko je materijal otporan na lom. Volfram karbid sam po sebi nije posebno žilav materijal, ali njegova inkorporacija u tvrde metale može poboljšati žilavost cijelog materijala. Ovisno o sastavu i strukturi, tvrdi metali s WC-om mogu imati lomnu žilavost između 5 i 15 MPa $\sqrt{m}$ .

### 3.2.4 Poboljšana učinkovitost obrade

Zbog svoje izvanredne tvrdoće i otpornosti na habanje, tvrdi metali s visokim udjelom WC-a omogućuju preciznije i učinkovitije obradne procese. To rezultira većom brzinom rezanja, manjim gubicima topline i smanjenim potrebama za ponovnim izoštravanjem alata.

## 3.3 Raznolika primjena tvrdih metala s WC-om

### ○ Alatna industrija:

- Tvrđi metali s WC-om predstavljaju osnovu za izradu alata korištenih u različitim industrijama. Ovi alati, poput reznih ploča, svrdla i brusnih kotača, osiguravaju precizno rezanje, bušenje, i brušenje metala i drugih materijala. [3]

### • Proizvodnja komponenata:

- Industrije poput automobilske i elektroničke oslanjaju se na tvrde metale s WC-om za izradu komponenata koje se suočavaju s iznimno zahtjevnim uvjetima.

To uključuje komponente motora, kočnica, ležajeva i drugih dijelova koji zahtijevaju trajnost i otpornost na habanje.

- **Rudarstvo i teška industrija:**

- U rudarskim sektorima i drugim industrijama s teškim uvjetima rada, tvrdi metali s WC-om igraju ključnu ulogu u izradi alata i opreme. Bušilice, svrdla i alati za kopanje izrađeni od ovih materijala osiguravaju učinkovito bušenje, kopanje i obradu materijala u ekstremnim uvjetima.

- **Medicinska i znanstvena primjena:**

- Tvrdi metali s WC-om koriste se u proizvodnji medicinskih instrumenata poput kirurških noževa, svrdla i drugih alata. Također, u znanstvenim istraživanjima, ovi metali su ključni za izradu instrumenata koji zahtijevaju visoku preciznost i trajnost. [3]

Ova raznolika primjena tvrdih metala s WC-om svjedoči o njihovoj univerzalnoj važnosti u brojnim industrijama i situacijama gdje je potrebna izuzetna čvrstoća, trajnost i otpornost na habanje.

## **4. PRIMJENA I PODRUČJE VOLFRAMA**

### **4.1 Općenita primjena volframa**

Volfram, element s najvišim talištem među svim metalima, izuzetno je gust, sa svojih 19,3 grama po kubnom centimetru, približno blizu gustoći zlata. Osim toga, volfram je poznat po svojoj izvrsnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, niskom koeficijentu toplinske ekspanzije te nizu drugih karakteristika. Zbog ovih svojstava, volfram je široko primijenjen u mnogim industrijama, uključujući legure, elektroniku i kemijsku proizvodnju.

Između različitih primjena, jedno od najznačajnijih područja potrošnje volframa je upravo cementirani karbid. Cementirani karbid je materijal koji nastaje kombinacijom volfram karbida s drugim elementima, obično kobaltom. Ovaj materijal se ističe svojom ekstremnom tvrdoćom i otpornošću na habanje, što ga čini izvrsnim za primjene gdje je potrebna izdržljivost u teškim uvjetima. Primjerice, koristi se za izradu alata za rezanje, bušenje, brušenje i oblikovanje metala i drugih materijala. S obzirom na visoku toplinsku vodljivost volfram karbida, ovi alati

također ostaju stabilni i u ekstremno visokim temperaturama, čineći ih pouzdanim i dugotrajnim.

Cementirani karbid također nalazi primjenu u elektronici, posebno u izradi električnih kontakata i elektroda. Njegova visoka električna vodljivost i otpornost na toplinu čine ga poželjnim za komponente koje moraju podnijeti visoke struje i visoke temperature.

U konačnici, karakteristike volframa i njegovih spojeva, poput cementiranog karbida, čine ga ključnim materijalom u mnogim inovativnim industrijama koje zahtijevaju izdržljivost, stabilnost i performanse u ekstremnim uvjetima.

## 4.2 Uloga volframa u proizvodnji čeličnih alata



Slika 2. Volfram/čelik [5]

Volfram je ključni legirani element u proizvodnji visokotvrdih čeličnih alata. Njegova značajna tvrdoća i gustoća, koja je gotovo jednaka gustoći zlata, pružaju mu sposobnost poboljšanja čeličnih svojstava kao što su čvrstoća, tvrdoća i otpornost na habanje. Ova karakteristika čini ga iznimno važnim u različitim granama proizvodnje čelika.

Upotreba volframa u čeliku često rezultira stvaranjem materijala kao što su čelik visoke brzine i volfram čelik. Ovi čelici se koriste za proizvodnju raznih alata i komponenata. Primjerice, svrdla, glodalice, alati za vučenje žica i umirujući alati su samo neki od proizvoda koji se izrađuju koristeći ove vrste čelika.

Također, volfram se koristi kao sastojak u čeliku s visokom magnetskom indukcijom, poput volfram-kobalt čelika. Ovi čelični materijali imaju izvanrednu magnetsku vodljivost i primjenjuju se u situacijama gdje je potrebno postići visoku magnetizaciju i snažnu magnetsku silu.

### 4.3 Osnovni karbid volfram karbida

Volfram-karbid ističe se visokom otpornošću na habanje i visokom vatrostalnošću. Njegova tvrdoća je gotovo na razini dijamanta, čineći ga neizostavnim u tvrdim legurama. Trenutno, volframov karbid ima najznačajniju primjenu u području potrošnje volframa. Ovaj karbid se često koristi kao ključni element u legurama koje zahtijevaju iznimnu izdržljivost i otpornost na habanje. [5]

#### Primjeri tvrdoće:

1. **Tvrdoća volfram karbida (WC):** Tvrdoća volfram karbida može se kretati u širokom rasponu, ovisno o specifičnom sastavu i strukturi materijala. Čistoća WC-a i postupci proizvodnje igraju ključnu ulogu. Općenito, čisti WC može imati tvrdoću između 2000 i 2500 HV (Vickersova skala). Tvrdoća WC-a može biti slična tvrdoći dijamanta.
2. **Tvrdoća dijamanta:** Tvrdoća dijamanta, koja se smatra najtvrdim prirodnim materijalom, mjeri se između 8000 i 10000 HV (Vickersova skala). To je znatno veća tvrdoća u usporedbi s volfram karbidom.
3. **Tvrdoća metala:** U usporedbi s volfram karbidom i dijamantom, konvencionalni metali poput čelika imaju mnogo nižu tvrdoću. Tvrdoća čelika, na primjer, može se kretati između 100 i 800 HV, ovisno o vrsti čelika i termičkoj obradi.

Proizvodnja volfram-karbida uključuje sinteriranje finih čestica volframovog karbida i metalnog veziva (kao što su kobalt, nikl i molibden) u prahu. Ovaj postupak se provodi u vakuumskoj peći ili peći uz redukciju vodika. Rezultirajući metalurški proizvodi imaju karakteristična svojstva koja su značajna za široku primjenu.

Osnovne kategorije karbida na bazi volfram-karbida uključuju: [6]

1. **Volfram karbid - kobalt:** Ova legura kombinira volfram-karbid s kobaltom kao vezivom. Upotrebljava se za izradu reznih alata i alata za rudarenje, gdje je izdržljivost i dugotrajnost ključna.
2. **Volfram karbid - titanov karbid - kobalt:** Ova legura dodaje titanov karbid u smjesu, poboljšavajući termičku stabilnost i otpornost na habanje. Koristi se u proizvodnji reznih alata, matrica za izvlačenje žice i drugih aplikacija s visokim zahtjevima.
3. **Volfram karbid - titanov karbid - tantal karbid (niobij) - kobalt:** Ova složena legura kombinira više komponenti, što rezultira iznimno izdržljivim i otpornim materijalom. Primjenjuje se u situacijama koje zahtijevaju izvanrednu izdržljivost i otpornost na ekstremne uvjete.
4. **Čelik vezani karbid:** Ova legura kombinira volfram-karbid s čelikom kao vezivom. Koristi se u proizvodnji reznih alata i alata za izvlačenje žice.

Svi ovi karbidi na bazi volframa koriste se u proizvodnji različitih alata, uključujući reznice, alate za rudarenje i matrice za izvlačenje žice. Njihova izuzetna izdržljivost i otpornost na habanje omogućuju visoku učinkovitost i dugovječnost u različitim zahtjevnim okruženjima.

#### 4.4 Legura visoke gustoće



Slika 3. Primjena volframa za visoku gustoću [5]

Zahvaljujući izuzetnoj gustoći volframa i visokoj tvrdoći, ovaj metal postao je idealan materijal za legure visokih performansi. Karakteristike legura s visokim udjelom volframa podijeljene su u nekoliko kategorija, uključujući W-Ni-Fe, W-Ni-Cu, W-Co-WC-Cu, W-Ag i mnoge druge serije.

Ove legure iskazuju impresivna svojstva, kao što su izvanredna čvrstoća, visoka sposobnost apsorpcije zračenja, odlična toplinska vodljivost i koeficijent toplinskog širenja te izvrsna vodljivost. Također, ističu se dobrim karakteristikama zavarivanja i obradivosti.

Primjena ovih legura je izuzetno raznolika, proširujući se na širok spektar industrija. Ona se široko primjenjuje u zrakoplovnoj, zrakoplovnoj, vojnoj i energetske industriji, te posebno u bušenju nafte. Legure se koriste za izradu raznih komponenata, uključujući oklope, radijatorske rešetke i prekidača kruga.

Također, legure su popularne u elektroindustriji, gdje se koriste kao elektrode za zavarivanje i kontaktni materijali. Medicina također koristi ovakve legure, npr. u elektrodama za medicinske instrumente.

U konačnici, visoka gustoća, tvrdoća i impresivna kombinacija svojstava čine legure na bazi volframa nezamjenjivim materijalom za širok raspon zahtjevnih aplikacija.

#### 4.5 Legura za visoke temperature i otpornost na habanje



Slika 4. Primjena volframa za visoke temperature i otpornost na habanje [5]

Volfram ima najviše talište od svih metala, čineći ga ključnim materijalom u turbinskim propelerima i sličnim aplikacijama. Njegova visoka tvrdoća čini ga idealnim za proizvodnju

legura koje trebaju izdržati visoke temperature i habanje. [5] Ove legure često kombiniraju volfram s drugim elementima kao što su krom, kobalt i ugljik.

### **Primjeri legura koje se često kombiniraju: [7]**

1. **Volfram-kobalt (WC-Co):** Ova legura kombinira volfram i kobalt. Koristi se u proizvodnji tvrdih metala za alate, svrdla, urezne ploče i reznike. Kobalt djeluje kao vezivno sredstvo koje povezuje kristale volfram-karbida, dajući im čvrstoću i stabilnost.
2. **Volfram-tantal (W-Ta):** Legura volfram-tantal koristi se u industriji radi svoje izuzetne otpornosti na koroziju i visoku talištu temperaturu. Primjena uključuje dijelove za kemijsku industriju i uređaje koji djeluju u agresivnim okruženjima.
3. **Volfram-krom (W-Cr):** Ova legura kombinira volfram i krom. Upotrebljava se u dijelovima motora, turbina i drugim aplikacijama s visokim temperaturama. Krom doprinosi poboljšanoj otpornosti na oksidaciju i korozijsku stabilnost.
4. **Volfram-renij (W-Re):** Legura volfram-renij ima izvrsnu otpornost na visoke temperature i koroziju. Koristi se u avioindustriji za dijelove motora, mlaznice za rakete i druge aplikacije koje zahtijevaju izdržljivost na ekstremnim uvjetima.
5. **Volfram-molibden (W-Mo):** Ova legura kombinira volfram i molibden. Primjenjuje se u svemirskoj industriji, proizvodnji mlaznica za rakete i dijelova za avionske motore zbog svoje izdržljivosti na visokim temperaturama.
6. **Volfram-kobalt-hrom (WC-Co-Cr):** Ova složena legura kombinira volfram, kobalt i krom. Upotrebljava se za dijelove koji moraju izdržati ekstremne uvjete habanja i visoke temperature, poput ventila i klipova u zrakoplovima.
7. **Volfram-titan (W-Ti):** Kombinacija volframa i titana koristi se u proizvodnji dijelova za svemirske letjelice zbog izdržljivosti na visokim temperaturama i koroziju.

Ove legure predstavljaju samo nekoliko primjera kako se volfram kombinira s drugim elementima kako bi se postigle posebne karakteristike za različite industrijske primjene.

Takve legure, poznate po svojoj otpornosti na habanje i vrućinu, imaju široku primjenu u industriji. Primjerice, koriste se za proizvodnju dijelova koji zahtijevaju izdržljivost poput ventila u avionskim motorima i turbinskim kotačima. Također, legure volframa koriste se za

izradu dijelova koji zahtijevaju veliku čvrstoću i otpornost na habanje, kao što su dijelovi motora i drugih mehanički zahtjevnih aplikacija.

Volfram se također kombinira s drugim vatrostalnim metalima poput tantala, niobija, molibdena i renija kako bi se stvorile legure otporne na ekstremne uvjete. Ove legure, poznate po svojoj sposobnosti izdržavanja visokih temperatura i izazovnih okoliša, koriste se za proizvodnju komponenata kao što su mlaznice za rakete i dijelovi visoke čvrstoće za zrakoplove.

## **5. UTJECAJ VELIČINE ZRNA NA SVOJSTVA MATERIJALA**

Razmatranje utjecaja veličine zrna na svojstva materijala otvara intrigantno područje istraživanja koje ima duboke implikacije za različite inženjerske primjene. Veličina zrna, kao jedan od ključnih parametara mikrostrukture materijala, može značajno utjecati na mehanička, termička, električna, optička i kemijska svojstva materijala. U nastavku će biti razrađen utjecaj veličine zrna na različita svojstva materijala.

### **5.1 Utjecaj na mehanička svojstva materijala**

Veličina zrna ima direktan utjecaj na mehanička svojstva materijala kao što su tvrdoća, čvrstoća, lomna žilavost i elastičnost. Manja veličina zrna obično rezultira većom tvrdoćom i većom čvrstoćom, jer manja zrna omogućuju bolju raspodjelu naprezanja i sprječavaju širenje pukotina. S druge strane, veća veličina zrna može doprinijeti većoj lomnoj žilavosti, jer veća zrna djeluju kao zapreke za širenje pukotina, što povećava otpornost materijala na lom.

### **5.2 Utjecaj na termička svojstva materijala**

Veličina zrna također može utjecati na termička svojstva materijala kao što su toplinska vodljivost i koeficijent toplinskog širenja. Manja veličina zrna može poboljšati toplinsku vodljivost jer smanjuje udaljenost između zrna, omogućujući bržu i učinkovitiju toplinsku provodljivost. Također, veličina zrna može utjecati na toplinsko širenje materijala, što je važno za primjene gdje je kontrola termičke ekspanzije bitna, kao što su termički ciklusi i temperaturne promjene.

Pregrijavanje materijala, poput sitnozrnih tvrdih metala, može imati značajan utjecaj na njihova termička svojstva. Tijekom sinteriranja, procesa gdje se prah pretvara u čvrsti materijal, može doći do rasta zrna. Povećanje veličine zrna može negativno utjecati na mehanička i termička svojstva materijala, jer bi veći prostori između zrna mogli usporiti toplinsku provodljivost i



uzrokovati promjene u koeficijentu toplinskog širenja. Stoga je ključno kontrolirati procese sinteriranja kako bi se postigla željena struktura zrna i termička svojstva.

### 5.3 Utjecaj na električna svojstva materijala

U materijalima koji provode električnu struju, veličina zrna može utjecati na električnu vodljivost. Manja veličina zrna može povećati broj zrna-zrna kontakata, povećavajući ukupnu vodljivost materijala. Osim toga, veća površina granica između zrna može doprinijeti većoj otpornosti i utjecati na električnu otpornost materijala.

### 5.4 Utjecaj na kemijska svojstva materijala

Veličina zrna može također utjecati na kemijska svojstva materijala, uključujući reaktivnost, katalitičku aktivnost i kemijsku stabilnost. Veća površina granica između zrna može povećati reaktivnost materijala s okolnim tvarima. Osim toga, veličina zrna može utjecati na brzinu kemijskih reakcija na površini materijala, sve to ukazuje i na snažan utjecaj na ponašanje materijala u uvjetima kada su izloženi korozivnim agresivnim medijima.

## 6. VARIJACIJE VELIČINE ZRNA U TVRDIM METALIMA S WC-OM

Varijacije veličine zrna u tvrdim metalima s volfram karbidom (WC) igraju ključnu ulogu u njihovim mehaničkim svojstvima, izdržljivosti i performansama. Ove varijacije mogu biti rezultat različitih čimbenika kao što su proizvodni procesi, uvjeti kaljenja, dodatne legure ili dopinzi, te termička obrada. Razumijevanje ovih varijacija pomaže u optimizaciji tvrdih metala za specifične primjene. U nastavku ćemo razraditi ovu temu:

#### ○ Utjecaj proizvodnih procesa na veličinu zrna:

- Proces pripreme i sinteze tvrdih metala mogu značajno utjecati na veličinu zrna WC-a u konačnom proizvodu.
- Promjene u temperaturama sinteriranja i vremenu sinteriranja mogu uzrokovati varijacije u brzini kristalizacije i rasta zrna, što rezultira različitim veličinama zrna u materijalu.

#### ○ Uloga dodatka i legura:

- Dodavanje različitih legura ili dopinzi, poput kobalta (Co) ili titanija (Ti), može utjecati na veličinu i raspodjelu zrna WC-a.

- Interakcija između volfram karbida i dodataka može kontrolirati brzinu rasta zrna i njihovu konačnu veličinu.
- **Termička obrada i kaljenje:**
  - Termička obrada, uključujući kaljenje i starenje, može značajno utjecati na mikrostrukturu tvrdih metala i veličinu zrna.
  - Brzina hlađenja tijekom kaljenja može utjecati na brzinu kristalizacije i rasta zrna, te na njihovu konačnu veličinu.
- **Varijacije u obradi i postupcima brušenja:**
  - Postupci brušenja i obrade mogu uzrokovati mehaničko lomljenje i podjelu zrna WC-a, što rezultira promjenom veličine zrna u površinskim slojevima tvrdih metala.
- **Utjecaj na mehanička svojstva:**
  - Varijacije veličine zrna mogu direktno utjecati na tvrdoću, čvrstoću i lomnu žilavost tvrdih metala.
  - Manja zrna obično rezultiraju većom tvrdoćom, ali smanjenom lomnom žilavošću. Veća zrna, s druge strane, mogu poboljšati lomnu žilavost, ali smanjiti ukupnu tvrdoću.
- **Otpornost na habanje i trajnost:**
  - Veličina zrna ima izravan utjecaj na otpornost na habanje tvrdih metala.
  - Manja zrna obično povećavaju otpornost na habanje, dok veća zrna mogu povećati brzinu habanja.
- **Primjena u specifičnim industrijama:**
  - Varijacije veličine zrna mogu se prilagoditi za različite industrijske primjene, kao što su alati za rezanje, komponente za rudarstvo ili precizna medicinska oprema.

Razumijevanje ovih varijacija i njihov utjecaj na tvrdoću, lomnu žilavost, otpornost na habanje i druge ključne karakteristike tvrdih metala omogućava bolje prilagoditi materijale specifičnim potrebama industrije i aplikacijama.

## 7. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

### 7.1 Tipovi materijala

Prilikom odabira različitih tipova materijala za istraživanje utjecaja veličine zrna volfram karbida (WC) na svojstva tvrdih metala, ključno je uzeti u obzir nekoliko važnih faktora kako bi se osigurala raznolikost i relevantnost uzoraka. Temeljiti izbor materijala podrazumijeva

uzimanje uzoraka koji predstavljaju različite varijacije tvrdih metala i njihovih karakteristika. U nastavku je opisana strategija odabira materijala:

Prvi korak u odabiru uključuje selekciju uzoraka tvrdih metala s visokim udjelom volfram karbida (WC) i kobalta (Co). Uobičajeno je da ovi materijali sadrže WC u opsegu između 70% i 95%, dok kobalt djeluje kao vezivo koje pruža potrebnu čvrstoću. Ovakav izbor materijala omogućuje istraživanje osnovnih svojstava tvrdih metala u kojima je WC glavna komponenta, što je ključno za fokus ovog istraživanja.

Zatim, planira se uključivanje uzoraka s varijacijama u udjelu kobalta (Co). Ovi uzorci omogućuju proučavanje utjecaja promjena u koncentraciji kobalta na svojstva tvrdih metala.

Dodatno, predviđa se odabir uzoraka s različitim dodatnim elementima i legurama, kao što su titan (Ti), niobij (Nb) ili druge legure. Ova varijabilnost u sastavu materijala omogućava proučavanje utjecaja prisutnosti različitih dodataka i legura na mikrostrukturu i svojstva tvrdih metala, pružajući dodatne informacije o njihovom ponašanju.

Konačno, planira se usporedba različitih tvrdih metala temeljenih na različitim osnovnim metalima, kao što su titan (Ti), tantal (Ta) ili mangan (Mn). Ovaj pristup omogućuje istraživanje kako osnovni metal utječe na mikrostrukturne karakteristike i svojstva tvrdih metala.

Kombiniranjem ovih različitih tipova materijala stvara se široka paleta uzoraka koja obuhvaća razne varijacije svojstava tvrdih metala. Ovakav sveobuhvatan pristup omogućuje dublje razumijevanje kako veličina zrna WC-a utječe na njihova mehanička, termička, električna i ostala svojstva.

## **7.2 Veličina zrna**

Veličina zrna volfram karbida (WC) igra ključnu ulogu u svojstvima tvrdih metala. Kako bi se dobila cjelovita slika mogućih efekata na svojstva, bitno je odabrati uzorke s različitim veličinama zrna WC-a.

Određivanje uzoraka s velikim, srednjim i malim zrnima omogućava proučavanje kako mikrostruktura utječe na makroskopska svojstva. Velika zrna obično doprinose većoj žilavosti, što može biti korisno u situacijama gdje je prisutno udarno opterećenje. S druge strane, mala zrna imaju tendenciju povećati tvrdoću i otpornost na habanje, što ih čini prikladnima za primjene gdje je ključna izdržljivost pri habanju.

Srednja veličina zrna često predstavlja kompromis između tvrdoće i žilavosti. Ova područja zrna mogu pružiti zadovoljavajuću ravnotežu između svojstava, često se primjenjujući u situacijama gdje je potrebno postići dobar balans između otpornosti na habanje i mogućnosti podnošenja opterećenja.

Kombiniranjem uzoraka s različitim veličinama zrna, istraživanje omogućuje dublje razumijevanje kako mikrostrukturne varijacije mogu utjecati na performanse tvrdih metala. Time se otvara put za optimizaciju materijala za različite primjene, prilagođavajući veličinu zrna specifičnim zahtjevima i uvjetima svake aplikacije.

### 7.3 Proces proizvodnje WC-Co tvrdih metala sa Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> inhibitorima

Proces proizvodnje WC-Co tvrdih metala sa Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> inhibitorima kompleksan je i uključuje nekoliko ključnih koraka: miješanje prahova, prešanje i sinteriranje. Ovaj proces omogućuje stvaranje homogene mikrostrukture materijala, integrirajući različite komponente kako bi se postigli željeni mehanički i termički parametri. [9]

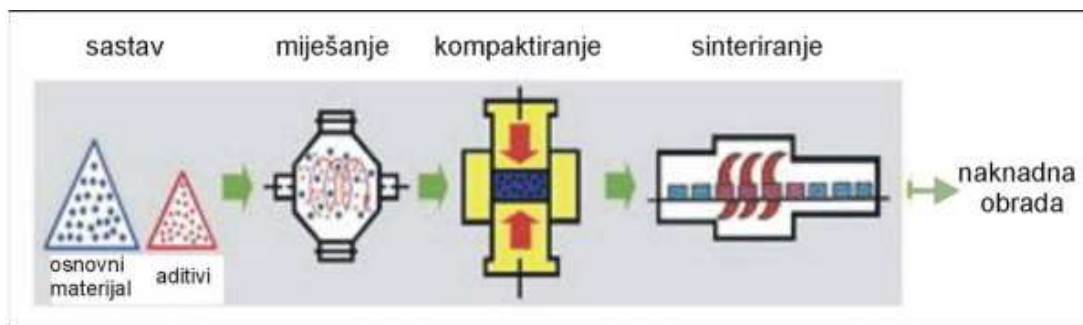
**1. Miješanje prahova:** Prvi korak u proizvodnom procesu je miješanje prahova različitih komponenata, kao što su volfram karbid (WC) prah, kobalt (Co) prah i Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> inhibitor rasta zrna. Ovaj korak osigurava homogenu distribuciju sastojaka unutar materijala, što je ključno za postizanje konzistentne mikrostrukture i svojstava.

**2. Prešanje:** Nakon miješanja prahova, smjesa se podvrgava prešanju kako bi se dobile željene geometrije oblika. Ovaj korak kompaktira prahove zajedno, stvarajući čvrste predmete početnog oblika koji se zatim dalje obrađuju.

**3. Sinteriranje:** Sinteriranje je ključni korak u proizvodnom procesu tvrdih metala. Predmeti koji su prešani izloženi su visokim temperaturama u kontroliranoj atmosferi. Tijekom sinteriranja, prahovi se 'spajaju' zajedno, formirajući čvrstu i homogenu strukturu. U ovom koraku, prahovi se preobražavaju u čvrst materijal, a međuprostori se smanjuju, doprinoseći povećanju gustoće materijala.

**4. Finalna obrada:** Nakon sinteriranja, tvrdi metali se mogu podvrgnuti dodatnoj obradi kako bi se postigla željena konačna geometrija i površinska glatkoća.

Proces proizvodnje WC-Co tvrdih metala sa Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> inhibitorima zahtijeva preciznost i kontrolu kako bi se osigurala konzistentna i visokokvalitetna mikrostruktura materijala.



Slika 5. Osnovni procesi metalurgije praha[21]

## 8. METALURGIJA PRAHA

### 8.1 Osnove metalurgije praha

Proces započinje odabirom početnih prahova i aditiva, nakon čega slijedi prva tehnološka faza - mljevenje/miješanje praha. Ova faza ima zadaću temeljito izmiješati osnovni prah i matricu uz dodatak tekućeg medija. Tekući medij se koristi kako bi se smanjilo trenje između čestica praha unutar bubnja mlina.

Nakon miješanja, potrebno je ukloniti tekući medij iz mješavine putem procesa sušenja. Za daljnju obradu praha i lakše oblikovanje krajnjeg proizvoda, prah se često plastificira, što omogućava da prah poprimi tekuće svojstvo. Dodatno, granuliranje praha je još jedna operacija koja se ponekad provodi.

Kada je mješavina praha pripremljena, započinje druga faza - kompaktiranje praha, koje se obavlja u kalupu. Ova faza uključuje vodoravno kretanje žiga, pri čemu kalup definira konačni oblik i dimenzije gotovog proizvoda.

Nakon kompaktiranja, provodi se treći tehnološki korak - sinteriranje. Sinteriranje se izvodi u kontroliranim atmosferama u posebnim pećima. Postoje dva osnovna načina sinteriranja: sinteriranje u čvrstoj fazi i sinteriranje u tekućoj fazi. Sinteriranje u čvrstoj fazi rezultira minimalnim promjenama volumena i dimenzija uz poboljšanu kontrolu tolerancija. Ova metoda je primjenjiva za materijale poput čelika, gdje su promjene dimenzija tijekom sinteriranja manje od 0,3%. Nasuprot tome, sinteriranje u tekućoj fazi znatno povećava gustoću materijala uz značajne promjene volumena i dimenzija, te je kontrola tolerancija slabija. Ova tehnika često se koristi za legure i tvrde metale gdje promjene dimenzija tijekom sinteriranja

mogu doseći 18-26%. Sve navedene operacije i postupci metalurgije praha presudno utječu na konačne karakteristike gotovih proizvoda.

Postupci koji teže postizanju potpune gustoće razlikuju se od konvencionalnih sinterirajućih procesa. Njihova glavna svrha je postizanje teoretske gustoće materijala ili proizvoda. Među ovim postupcima su:[11]

- Kovanje praha (engl. powder forging)
- Injekcijsko prešanje praha (engl. metal injection molding, MIM)
- Toplo izostatsko prešanje (engl. hot isostatic pressing, HIP)
- Sinteriranje uz toplo izostatsko prešanje (engl. sinter HIP)
- Toplo prešanje (engl. hot pressing)
- Kompaktiranje valjanjem (engl. roll compaction)
- Ekstrudiranje (engl. extrusion).

U procesu potpunog zgušnjavanja, poznatog i kao denzifikacija, cilj je eliminirati pore u materijalu. Ovo se postiže primjenom tri različita mehanizma:

1. **Plastično tečenje:** Ovaj mehanizam se aktivira kada naprezanje premaši vlačnu čvrstoću praha. Tijekom plastičnog tečenja, čestice se pomiču i oblikuju pod utjecajem naprezanja, omogućavajući ispunjavanje pora.
2. **Puzanje:** Puzanje se događa kada su naprezanje i temperatura visoki, a brzina zgušnjavanja ovisi o brzini kretanja dislokacija. Dislokacije su defekti u kristalnoj strukturi materijala koje omogućavaju pomicanje atoma ili iona.
3. **Difuzija između granica zrna i kristalne rešetke:** Ovaj mehanizam se aktivira kada difuzija postane ključna za proces zgušnjavanja. Difuzija se događa kada atomi ili molekule mijenjaju svoje pozicije unutar materijala. Visoke temperature potiču bržu difuziju.[12]

Tablica 2. prikazuje odnos između postupaka metalurgije praha i konvencionalnih metoda dobivanja materijala.

Tablica 2. Osobine postupaka metalurgije praha [11]

Prednosti	Nedostaci
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poboljšanje magnetičnih svojstava</li> <li>• Razvoj novih mikrostruktura</li> <li>• Oblikovanje gotovih ili gotovo gotovih dijelova</li> <li>• Precizne dimenzije gotovih proizvoda</li> <li>• Oblikovljivost teško obradivih metala</li> <li>• Proizvodnja dijelova iz međusobno netopivih metala i keramike</li> <li>• Kontrola stupnja poroziteta</li> <li>• Zelena tehnologija i energetska učinkovitost</li> <li>• Pouzdanost za kritične primjene</li> <li>• Visok stupanj iskoristivosti materijala</li> <li>• Oblikovanje složenih oblika</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Visoki Troškovi Polaznih Materijala</li> <li>• Složena i Skupa Oprema</li> <li>• Kompleksna Izrada Kalupa.</li> <li>• Stroga Kontrola</li> <li>• Skladištenje i Rukovanje</li> <li>• Pojava Poroziteta i Oksidacije</li> <li>• Ograničenja u Obliku i Dimenzijama</li> <li>• Razlike u Gustoći</li> <li>• Ekonomičnost u Velikoserijskoj Proizvodnji</li> </ul>

## 8.2 Proizvodnja praha

Proces proizvodnje metalnih prahova, koji uključuje stvaranje praha metala ili legure, predstavlja ključan korak sa značajnim utjecajem na karakteristike konačnih sinteriranih proizvoda dobivenih metalurgijom praha. U tablici 3.1. su prikazani ključni postupci proizvodnje različitih metalnih prahova, zajedno s njihovom specifičnom primjenom [13].

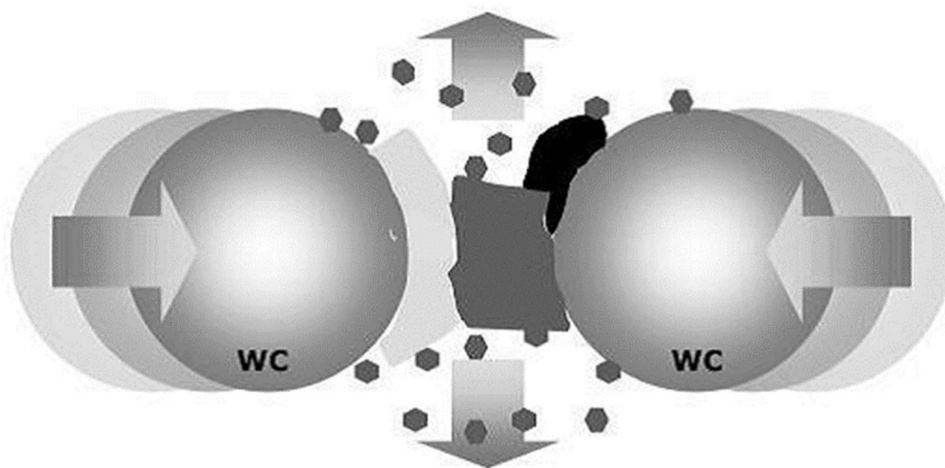
Tablica 3. Postupci proizvodnje prahova metala i primjena[13]

Postupak	Prah	Veličina čestica, $\mu\text{m}$	Primjena
Mehanički	Mn, Mg, Cr, Sb, Bi, Co, Be; Fe, Ti, Zr, Hf, U, Th; WC, TiC, TaC, Co; Ta, Nb, Fe-Al, Fe-Al-Ti, Ni-Al, Ni-Ti, Fe-Cr, Fe-Si; Ni-Fe, Ag, Ag-Sn; superlegure	0,5 - 400	Sinterirani čelik koristi se za dijelove strojeva izložene visokim opterećenjima i agresivnim okruženjima, te u zahtjevnim industrijama poput kemije i nuklearne tehnike. Primjenjuje se i za porozne ležajeve, tvrde metale, teško obrađive materijale, sinter magnete te lakše metale. Također, koristi se u izradi Amalgama i drugih materijala.
Elektrolitički	Fe, Cu, Sn, Pb; Ta, Nb, Ti, Th, Zr, V	0,1 - 30	Sinterirani čelik ima široku primjenu u kemijskoj industriji, nuklearnoj tehnici te za proizvodnju poroznih i visokovakuumskih materijala. Također se koristi za izradu sinteriranih nosača,

			pružajući iznimnu čvrstoću i otpornost.
Kemijski	Zn, MoO <sub>3</sub> ; Ni, Fe, Mo, W; Co, Cu; Ag, Au, Pt, Sn; Ta, Nb, Ti, Th, U, Zr, V, Hf, tvrdi metal	0,1 - 50	Sinterirani čelik ima široku primjenu u nuklearnoj tehnici, uključujući proizvodnju bimetala i vakuumskih materijala, kao i za sinter magnete, čiste metale i kontaktne materijale. Također se koristi u kemijskoj industriji za porozne ležajeve te za proizvodnju obojenih metala, kompozita i drugih materijala.
Atomizacija	Fe, Cu, Al, Ni, Ag, Ti, Sn, Zn, Bi, Cd, Au Bronca, mesing, predlegirani i legirani prahovi	10 - 500	Sinterirani čelik ima značajnu primjenu u nuklearnoj tehnici, zajedno sa sinter magnetima, lakim metalima, poroznim materijalima, amalgamama, obojenim metalima i elektromaterijalima.

### 8.3 Mljevenje praha

Mljevenje predstavlja proces promjene veličine i oblika čestica praha u krutom stanju. Ovaj proces se postiže rotacijom bubnja, što rezultira lomljenjem, hladnim oblikovanjem i deformacijom te hladnim zavarivanjem čestica praha. Uvođenjem prahova izrazito sitnih zrna, ovaj proces dobiva na značaju [11]. Proces mljevenja praha prikazan je na slici 6.



Slika 6.. Proces mljevenja [14]

Mljevenje se također može definirati kao proces koji se primjenjuje radi izmjene fizikalnih i mehaničkih karakteristika materijala u prahu. Ovaj proces također služi za rastapanje aglomerata čestica te za postizanje homogenosti dvaju ili više materijala [13].

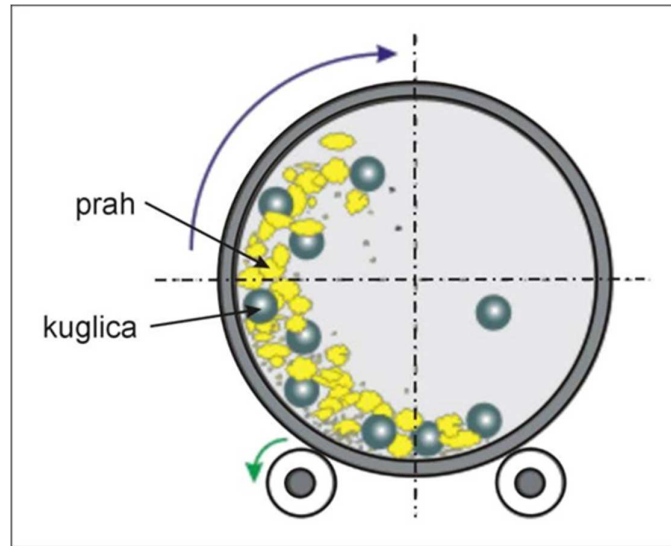


#### 8.4 Kuglično mljevenje

Kuglično mljevenje je proces koji se izvodi u kugličnom mlinu i uglavnom se koristi za postizanje sitnozrnatih prahova. Ovaj postupak ima za svrhu smanjenje veličine čestica praha i homogenizaciju mješavine čestica u krutom stanju. Princip kugličnog mljevenja temelji se na horizontalnoj rotaciji mlina oko njegove osi, pri čemu je unutrašnjost mlina djelomično napunjena prahom i kuglicama za mljevenje.

Kuglice koje se koriste za ovaj proces izrađene su od raznovrsnih materijala poput keramike, nehrđajućih čelika i tvrdih metala. Ponašanje kuglica unutar rotirajućeg mlina može se opisati sljedećim načinom: Kuglice se pod utjecajem trenja o zidove mlina penju u smjeru rotacije dok kut nagiba ne postane veći od prirodnog kuta padanja. Nakon toga, kuglice padaju natrag prema dnu mlina, pritom obavljajući mljevenje materijala (slika 7..) [13,15].

Bitni čimbenici prilikom odabira kuglica za ovaj proces uključuju njihov promjer, gustoću, tvrdoću i kemijsku kompatibilnost. Kuglice većeg promjera i veće gustoće obično pokazuju bolje rezultate jer stvaraju snažnije udarne sile na čestice praha. S druge strane, manje kuglice često su efikasnije za mljevenje ultrafinih i nano-prahova. Ispravan odabir promjera kuglica u odnosu na materijal koji se melje ključan je kako bi se osigurala učinkovitost mljevenja. Važno je napomenuti da direktni kontakt između čestica praha i kuglica u mlinu može dovesti do kontaminacije polaznog praha česticama kuglica. Iz tog razloga, poželjno je koristiti kuglice izrađene od istog materijala kao i prah koji se melje. Materijali poput alatnih čelika, nehrđajućih čelika, očvršćenih Cr-čelika, keramike i tvrdih metala često se koriste za izradu kuglica za mljevenje. Buban mlina obično se izrađuje od materijala poput očvršćenih čelika, alatnih čelika i tvrdih metala [16].



Slika 7. Shematski prikaz procesa mljevenja materijala pomoću mlina s kuglicama [15]



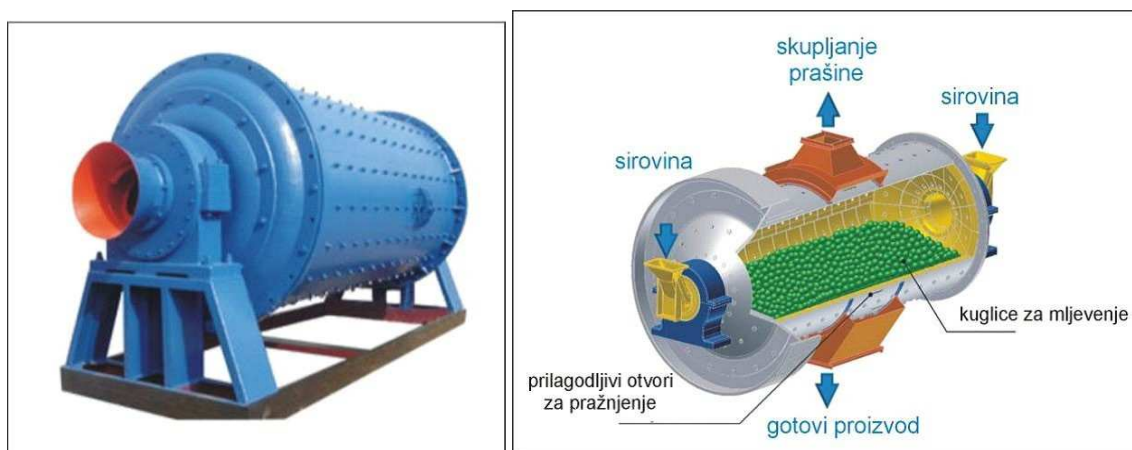
Slika 8. Razne vrste kuglica za mljevenje [16]

Proces miješanja i karakteristike rezultirajuće mješavine prahova podložni su utjecaju raznoraznih faktora, koji se mogu kategorizirati u nekoliko skupina:

- Karakteristike bubnja, uključujući njegov volumen, materijal iz kojeg je izrađen te hrapavost površine bubnja.
- Parametri mljevenja kao što su brzina rotacije, trajanje postupka mljevenja.
- Vrsta medija za mljevenje koji se koristi.
- Odnos između mase kuglica i mase praha.
- Atmosferski uvjeti, kao što je prisutnost određenih plinova ili atmosfere u mlinu.

- Korištenje lubrikanata ili sličnih tvari [17].

Mljevenje u mlinovima s kuglicama (kao što je prikazano na Slici 3.4.) najefikasnije je za obradu tvrdih i krhkih materijala poput ugljičnog čelika, lijevanog željeza, ferolegura, karbida, borida, nitrida itd. Ovaj postupak rezultira prahom koji ima nepravilne oblike čestica, no istovremeno karakterizira visoka nasipna gustoća. Za ovu vrstu mljevenja ključna je upotreba tekućeg medija. Tijekom ovog postupka, medij mora biti inertan, što znači da ne izaziva kontaminaciju praha ni u odnosu na materijal koji se melje, niti u odnosu na materijal od kojeg su izrađene kuglice i unutarnje površine mlina.



Slika 9. Mlin s kuglicama [18,19]

U procesu mljevenja materijala, nužno je primijeniti detaljnu kontrolu kako bi se osigurala integritet procesa. Ova kontrola je posebno bitna radi prevencije potencijalne kontaminacije praha.

## 8.5 Mikroskopska analiza

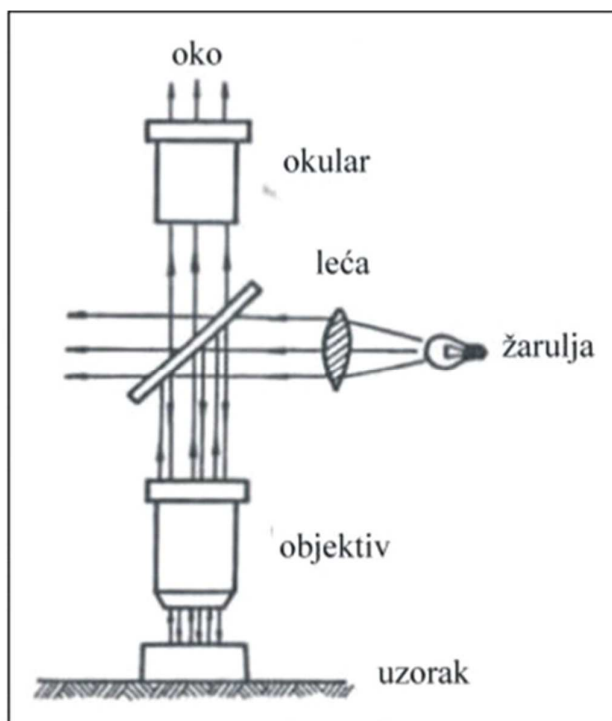
Princip mikroskopske analize uzorka temelji se na promatranju i mjerenju individualnih čestica pomoću mikroskopa. Ova metoda omogućava detaljno ispitivanje čestica u uzorku, uključujući njihovu veličinu, oblik, i stanje aglomeracije.

Postupak mikroskopske analize uključuje sljedeće korake:

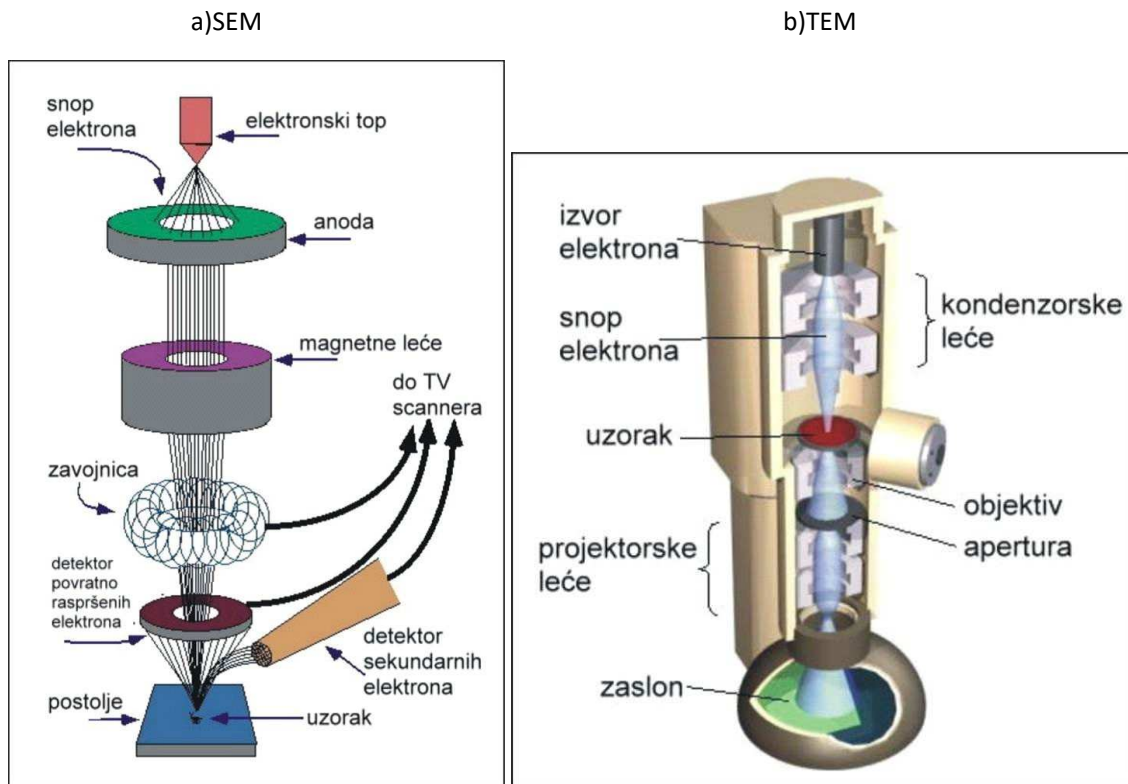
1. **Priprema uzorka:** Uzorak koji se želi analizirati priprema se tako da se čestice ravnomjerno rasporede na površini za promatranje.

2. **Svjetlosni mikroskop (SM):** Ovaj mikroskop koristi svjetlo za promatranje čestica. Kroz objektiv mikroskopa prolazi svjetlo koje se lomi dok prolazi kroz česticu. Ovisno o veličini i obliku čestice, svjetlosna slika čestice formira se na okularu mikroskopa, omogućavajući promatraču da izmjeri veličinu i oblik čestice.
3. **Skenirajući elektronski mikroskop (SEM):** SEM koristi snop elektrona za promatranje čestica. Elektroni se usmjeravaju prema uzorku, a reflektirani ili sekundarni elektroni hvataju se i koriste za formiranje slike čestice. SEM omogućava izuzetno visoku rezoluciju i detaljan prikaz površine čestica.
4. **Transmisijski elektronski mikroskop (TEM):** TEM također koristi snop elektrona, ali se elektroni provode kroz uzorak, što omogućava promatranje unutarnje strukture čestica. TEM pruža izuzetno visoku rezoluciju i omogućava promatranje nanoskopskih detalja.

Mikroskopska analiza omogućava brzo i precizno određivanje svojstava čestica u uzorku, ali može biti ograničena reprezentativnošću uzorka i potencijalnom aglomeracijom čestica. Ovisno o potrebama i ciljevima istraživanja, odabir odgovarajuće mikroskopske tehnike, poput SM-a, SEM-a ili TEM-a, može se prilagoditi za optimalno ispitivanje čestica u uzorku.



Slika 10. Shema svjetlosnog mikroskopa (SM) [13]



Slika 11. Shema a) skenirajućeg (SEM) i b) translacijskog (TEM) elektronskog mikroskopa [16]

Najčešća metoda elektronske mikroskopije je analiza slike, kojom se detaljno proučava oblik i raspodjela veličina čestica. Ova metoda se ističe svojom izuzetnom preciznošću i sposobnošću pružanja kvantitativnih podataka. Za ovu svrhu, koriste se visokokvalitetni elektronski mikroskopi kao što su skenirajući elektronski mikroskop (SEM), transmisijski elektronski mikroskop (TEM) ili skenirajući elektronski mikroskop s emisijom polja (FESEM).

Skenirajući elektronski mikroskop je posebno koristan alat za analizu čestica praha čiji se raspon veličina proteže od  $0,1 \mu\text{m}$  do  $1 \text{ mm}$ . Za čestice manje od  $0,1 \mu\text{m}$ , koje obično imaju premalen kontrast na površini na kojoj se nalaze, preporučuje se korištenje naprednijih tehnika kao što su FESEM ili TEM. Ove tehnike omogućuju dublje prodor u mikroskopski svijet, omogućavajući kvalitativnu karakterizaciju oblika čestica.

Skenirajući elektronski mikroskop, TEM i FESEM predstavljaju nezamjenjive alate u istraživanju i karakterizaciji materijala, pružajući mogućnost kombiniranja kvantitativnih i kvalitativnih analiza čestica, što omogućava dublje razumijevanje njihove strukture i svojstava.

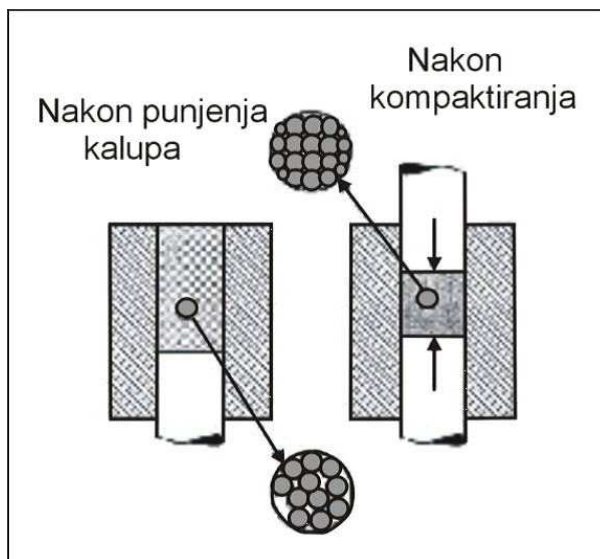
Ovi instrumenti igraju ključnu ulogu u različitim znanstvenim disciplinama i industrijskim primjenama, otvarajući vrata preciznom istraživanju svijeta mikroskopskih čestica.[14,16]

## 8.6 Kompaktiranje praha i postupci konsolidacije

Kompaktiranje praha je kompleksan proces koji zahtijeva primjenu visokog tlaka kako bi se smjesa prahova transformirala u željeni oblik. Ključna svrha visokog tlaka je povezivanje čestica praha kako bi se postigla željena forma. No, ovaj postupak također dovodi do deformacije čestica praha i eliminacije poroziteta. Neophodna je posebna pažnja pri izradi kalupa za kompaktiranje jer njegova konstrukcija igra presudnu ulogu u postizanju željene čvrstoće i preciznosti dimenzija gotovog proizvoda.

Jedan od izazova s kojim se suočavamo pri kompaktiranju praha jest nehomogena gustoća materijala. To može rezultirati varijacijama u dimenzijama konačnog sinteriranog dijela. Ovaj problem proizlazi iz činjenice da prahovi, pod utjecajem visokog tlaka, ne djeluju kao tekućine, što uzrokuje nejednoliko raspoređivanje naprezanja među česticama praha.

Osnovni ciljevi postupka kompaktiranja praha obuhvaćaju konsolidaciju praha u željeni oblik, postizanje preciznih konačnih dimenzija, kontroliranje stupnja i vrste poroziteta, te osiguranje zadovoljavajuće čvrstoće za daljnju obradu i rukovanje gotovim proizvodom. Stoga je važno pažljivo planirati i izvoditi proces kompaktiranja kako bi se postigli ovi ključni ciljevi, osiguravajući visoku kvalitetu i funkcionalnost konačnog proizvoda.



Slika 12. Zgrušavanje prilikom kompaktiranja

Cilj zgušnjavanja prahova jest postići gusto pakiranje čestica bez izmjene njihovog oblika. Međutim, kako bi se postiglo daljnje zgušnjavanje, ponekad je neophodno izmijeniti oblik čestica kroz plastičnu deformaciju ili njihovu fragmentaciju.

Glavni zadaci kompaktiranja prahova obuhvaćaju:

1. **Konsolidacija u željeni oblik:** Osnovna svrha kompaktiranja je pretvoriti prah u željeni oblik, čime se postiže kompaktnost materijala.
2. **Postizanje željenih konačnih dimenzija:** Proces kompaktiranja mora uzeti u obzir promjene dimenzija koje se mogu dogoditi tijekom sinteriranja. Cilj je osigurati da gotov proizvod ima željene dimenzije.
3. **Kontrola stupnja i vrste poroznosti:** Kompaktiranje omogućuje kontrolu poroznosti materijala. Važno je postići određeni stupanj poroznosti ili odabrati odgovarajuću vrstu poroznosti koja odgovara potrebama aplikacije.
4. **Osiguranje odgovarajuće čvrstoće komada:** Kompaktiranje također treba osigurati da gotov komad ima potrebnu čvrstoću kako bi se mogao koristiti u daljnjim procesima ili aplikacijama.

Stoga, proces kompaktiranja prahova zahtijeva precizno planiranje i izvođenje kako bi se postigli ti ključni zadaci, osiguravajući kvalitetu i funkcionalnost konačnog proizvoda.

## 8.7 Sinteriranje

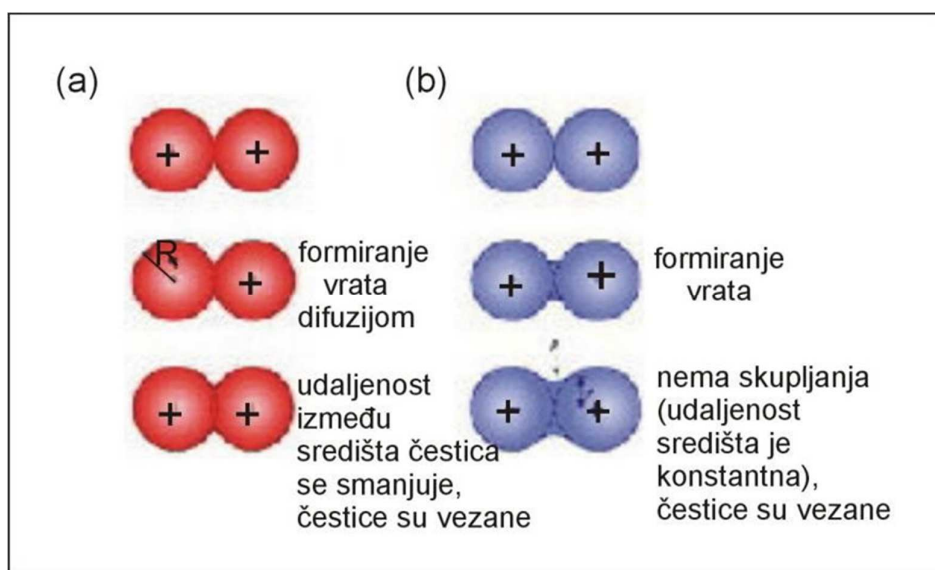
Sinteriranje predstavlja ključnu fazu u procesu dobivanja gotovog materijala i obavlja se pod strogo kontroliranim uvjetima temperature i vremena. Cilj sinteriranja je konsolidirati prah ili kompaktiranu masu kako bi se postigli željeni materijalni karakteristike. Možemo ga opisati kao toplinsku obradu praha, bilo da se radi o metalnim ili keramičkim materijalima. Bitno je da temperatura taljenja bude niža od temperature taljenja glavnog konstituenta, što omogućuje povezivanje čestica i poboljšava čvrstoću materijala. Tijekom sinteriranja kompakta, zagrijavanje se provodi u kontroliranim uvjetima, često u vakuumu ili pod zaštitnom atmosferom argona ili vodika.

Sinteriranje ostvaruje pomicanje atoma i njihovo povezivanje na dovoljno visokoj temperaturi. Kada se postigne odgovarajuća temperatura, atomi čestica praha počinju intenzivno difundirati, što rezultira njihovim povezivanjem i stvaranjem čvrstog komada. Proces sinteriranja je iznimno kompleksan, te tijekom njega dolazi do različitih promjena kao što su skupljanje,

zgušnjavanje, stvaranje čvrstih otopina i formiranje konačne mikrostrukture. Na konačnu mikrostrukturu materijala utječu brojni faktori, uključujući atmosfera, temperatura i vrijeme sinteriranja, brzina zagrijavanja i hlađenja, te prisutnost nečistoća. Proces sinteriranja rezultira smanjenjem udjela poroznosti, postizanjem gotovo teorijskih gustoća i željenih materijalnih svojstava.

Postupak sinteriranja dijeli se na dva tipa:

- a) Sinteriranje u čvrstom stanju, poznato i kao "solid state sintering."
- b) Sinteriranje u prisustvu tekuće faze, poznato i kao "liquid phase sintering."



Slika 13. Prikaz dva tipa sinteriranja metalnog praha [6]

Postupak b) odnosno u prisustvu tekuće faze se češće upotrebljava zbog niskih troškova proizvodnje i veće produktivnosti.

## 8.8 Peći za sinteriranje

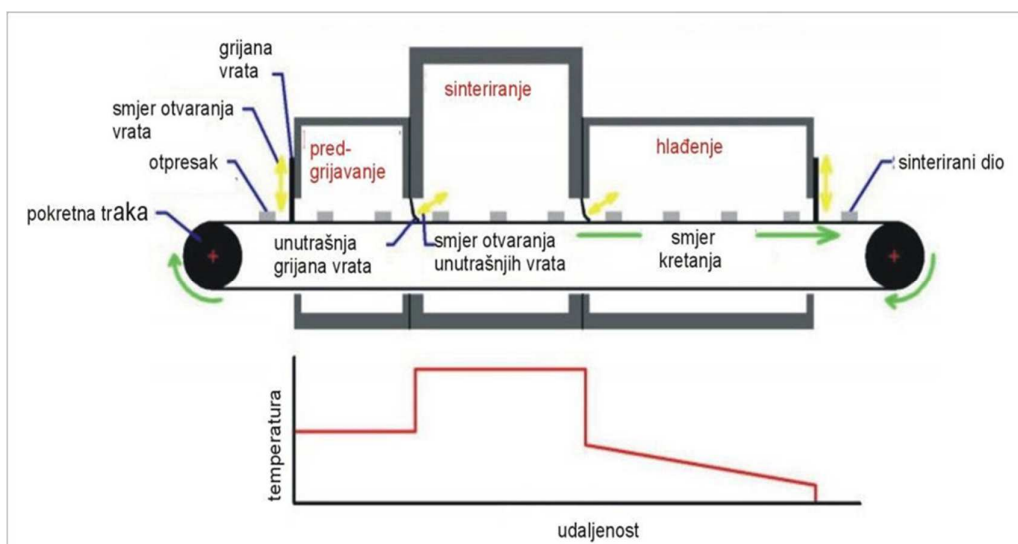
Postupak sinteriranja često se provodi u pećima koje se mogu podijeliti na dvije osnovne vrste: komorne peći, poznate kao "batch-type" peći, i kontinuirane peći. Upotreba određene vrste peći ovisi o različitim faktorima, uključujući količinu proizvodnje i ekonomske aspekte.



Komorne peći koriste se obično za proizvodnju manjih serija proizvoda i to u zaštitnoj atmosferi. Ovaj pristup omogućava precizniju kontrolu procesa sinteriranja, što je ključno za postizanje visokih standarda kvalitete u manjim serijama proizvoda.

S druge strane, današka industrijska proizvodnja često je masovna, što čini kontinuirane peći preferiranim izborom. U tim pećima, kompaktiran materijal neprekidno prolazi kroz različite zone peći. Iako kontrola procesa u kontinuiranim pećima može biti zahtjevnija u usporedbi s komornim pećima, ona je neophodna kako bi se osigurala dosljedna kvaliteta proizvoda u velikim serijama.

Stoga, odabir vrste peći ovisi o potrebama proizvodnje, a komorne peći često omogućuju bolju kontrolu u manjim serijama, dok se kontinuirane peći preferiraju za masovnu proizvodnju.



Slika 14. Peć za sinteriranje [20]

Sinteriranje se obično izvodi pomoću kontinuiranih električnih peći. U ovom postupku, gotovi sirovci slože se u ladice i postavljaju na jednu stranu pokretne trake. Zatim prolaze kroz peć i izlaze s druge strane kao sinterirani materijal. Da bi se postigla potrebna čvrstoća i svojstva, sinteriranje se provodi pod kontroliranom atmosferom, često u redukcijskom okolišu kako bi se spriječila oksidacija materijala. Alternativno, sinteriranje može biti izvedeno u vakuumskim uvjetima.

Tijekom procesa sinteriranja temperatura se pažljivo kontrolira i održava ispod  $1150^{\circ}\text{C}$ . Za postizanje ove temperature koriste se grijači od 80/20 nikal-krom legure. Kada su potrebne više temperature, poput  $1350^{\circ}\text{C}$ , koriste se grijači izrađeni od silicijevog karbida.

Nakon što prođu kroz peć, sinterirani komadi se hlade u posebnoj komori za hlađenje kako bi se postigla odgovarajuća mikrostruktura i mehanička svojstva materijala. Ovaj proces sinteriranja igra ključnu ulogu u stvaranju kvalitetnih materijala za različite industrijske primjene.

## 9. EKSPERIMENTALNI DIO

### 9.1 Opis postupaka

Proizvodnja uzoraka za provođenje ispitivanja uključuje niz koraka koji osiguravaju konzistentnost i reprezentativnost materijala. U ovom slučaju, uzorci su izrađeni od volfram karbida WC near-nano i nano prahova, specifično WC DN 2-5 i WC DN 4-0, proizvođača HC Stark iz Glosara, Njemačka.

1. **Odabir Polaznih Materijala:** Kao temeljni materijali korišteni su WC near-nano i nano prahovi. Ovi prahovi karakteriziraju se prosječnom veličinom zrna  $d_{\text{BET}}$  u rasponu od 95 nm do 150 nm. Također, imaju specifičnu površinu u rasponu od 2,5 m<sup>2</sup>/g do 4,0 m<sup>2</sup>/g. Ovi prahovi su odabrani zbog svoje svojstvene veličine zrna i specifične površine, što može značajno utjecati na svojstva tvrdih metala.
2. **Priprema Prahova:** Prahovi su homogenizirani kako bi se osigurala ravnomjerna distribucija WC-a i Co-a. U uzorak 1 je miješan WC prah veličine zrna od 150 nm, dok je uzorak 2 sadržavao WC prah veličine zrna od 95 nm. Miješanje se provodilo 48 sati pri brzini od 70 o/min kako bi se postigla potpuna homogenizacija.
3. **Sušenje i Prosijavanje:** Nakon miješanja, uzorci su sušeni tijekom 8 sati na temperaturi od 80°C. Nakon sušenja, materijal je prosijan kako bi se osigurala uniformnost čestica i uklanjanje eventualnih nečistoća.
4. **Prešanje:** Sušeni i prosijani materijal prešan je jednoosnim prešanjem na sobnoj temperaturi na hidrauličnoj preši. Za postizanje potrebne gustoće uzoraka korišten je tlak od 200 MPa. Ovaj korak omogućava formiranje čvrstih uzoraka koji će biti podvrgnuti daljnjem postupku sinteriranja.
5. **Sinteriranje:** Sinteriranje je provedeno konvencionalnim sinteriranjem u tekućoj fazi u prisutnosti vodika. Ovaj postupak omogućava povezivanje čestica i stvaranje homogene mikrostrukture u materijalu.

6. **Mikrostrukturna analiza:** Nakon sinteriranja, uzorci su podvrgnuti mikrostrukturnoj analizi. Za to je korišten elektronski mikroskop s emisijom polja (FESEM) proizvođača Tescan. Ovaj korak omogućava vizualizaciju i procjenu mikrostrukture uzoraka.
7. **Mjerenje tvrdoće:** Konačno, provedena su mjerenja tvrdoće uzoraka. Koristila se Vickersova indentacija s primjenom sile od 294 N, što je ekvivalentno Vickersovoj tvrdoći HV30. Mjerenja su izvršena u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje na referentnom etalonu tvrdoće, proizvođača Indentec, Velika Britanija, model tipa 5030 TKV.

Ovim koracima osigurana je konzistentna priprema uzoraka za provedbu ispitivanja, što omogućava pouzdane rezultate i analizu utjecaja veličine zrna volfram karbida na svojstva tvrdih metala.



Slika 115. Hodogram tehnoloških operacija konvencionalnih postupaka metalurgije praha [11]

## 10. ANALIZA MIKROSTRUKTURE

### 10.1 Proizvodnja uzorka

U istraživanju su korišteni polazni materijali u obliku volfram karbida WC near-nano i nano prahova proizvođača HC Stark iz Njemačke. Ovi prahovi imaju prosječnu veličinu zrna između 95 nm i 150 nm te specifičnu površinu u rasponu od 2,5 m<sup>2</sup>/g do 4,0 m<sup>2</sup>/g, s dodatkom inhibitora rasta zrna, eng. *grain growth inhibitors* (GGI). Detaljne karakteristike ovih prahova prikazane su u tablici

Tablica 4. Karakteristike polaznih prahova[10]

Smjesa	Prah	Veličina zrna	Specifična površina, m <sup>2</sup> /g	GGI, wt. %	Co, wt. %
WC9Co-2	WC DN 2-5/2	150	2.59	0.27% VC	9
WC6Co	WC DN 4-0	95	3.92	0.41% VC, 080% CR <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6

Uzorci su pripremljeni na Fraunhofer Institutu, pri čemu je miješanje provedeno u horizontalnom kugličnom mlinu kako bi se postigla homogenizacija volfram karbida i kobalta. Uzorak 1 je sadržavao WC prah veličine zrna  $d_{BET} = 150$  nm, te 9 wt.% Co, dok je uzorak 2 sadržavao WC prah veličine zrna  $d_{BET} = 95$  nm i 6 wt.% Co. Miješanje je trajalo 48 sati brzinom od 70 o/min. Nakon toga, uzorci su sušeni tijekom 8 sati na 80°C, prosijani i pripremljeni za prešanje.

Prešanje je izvedeno na sobnoj temperaturi na hidrauličnoj preši uz tlak od 200 MPa. Nakon toga, uzorci su podvrgnuti konvencionalnom sinteriranju u tekućoj fazi u prisutnosti vodika. Mikrostrukturalna analiza je provedena pomoću elektronskog mikroskopa s emisijom polja (FESEM) proizvođača Tescan. Tvrdća uzoraka je određena primjenom Vickersove indentacije uz primjenu sile od 294 N, što odgovara Vickersovoj tvrdoći HV30.

### 10.2 Ispitna oprema

Mjerenja tvrdoće uzoraka tvrdih metala izvedena su u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava, koji se nalazi na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Za ovu svrhu korišten je

referentni etalon tvrdoće proizvođača Indentec (slika 17.), Velik Britanija, model tipa 5030 TKV.

Ovaj uređaj je u svijetu materijalne znanosti i inženjeringa prepoznat kao standardna oprema za mjerenje tvrdoće. Njegova sposobnost preciznog i pouzdanog mjerenja tvrdoće čini ga optimalnim za ovakva istraživanja.

Mjerenje tvrdoće provedeno je prema Vickersovoj metodi, koristeći predefiniranu silu opterećenja. Rezultati ovih mjerenja omogućuju preciznu analizu promjena u tvrdoći uzoraka na temelju veličine zrna volfram karbida i drugih faktora koji su bili predmet istraživanja.

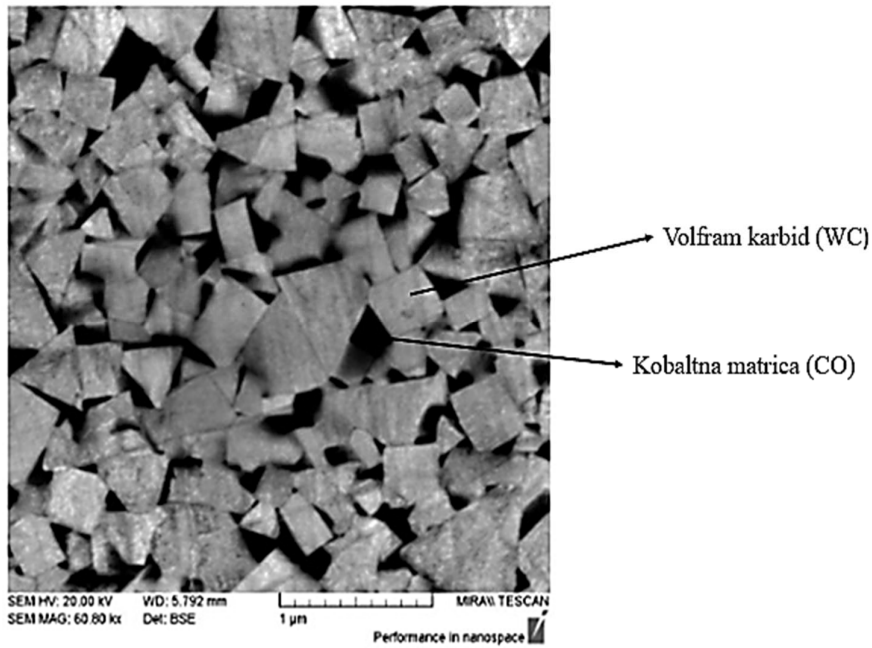
Ovakva metodologija osigurava pouzdanost i usporedivost dobivenih rezultata, što je ključno za temeljitu analizu utjecaja veličine zrna volfram karbida na svojstva tvrdih metala.



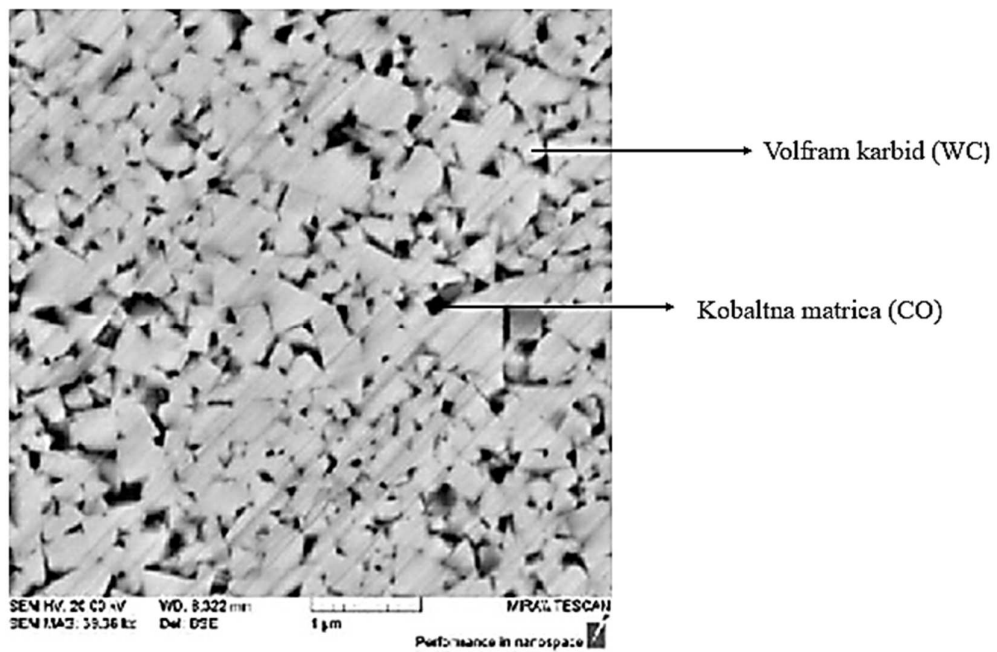
Slika 17. Indentec referentni etalon tvrdoće

### 10.3 Analiza uzoraka

U ovom dijelu rada analizirati će se uzorci 1 i 2 prikazane na slikama (Uzorak 1, slika 18. i Uzorak 2, slika 19.) koristeći program ImageJ pomoću kojega će se mjeriti po 30 zrna na svakom uzorku te je cilj mjerenja dobiti statistiku od koje će se napraviti tablice sa podacima srednje vrijednosti duljine izmjerenih zrna (Mean) (nm), standardna devijacija (SD) (nm), Minimalna i maksimalna vrijednost izmjerenih zrna (nm).

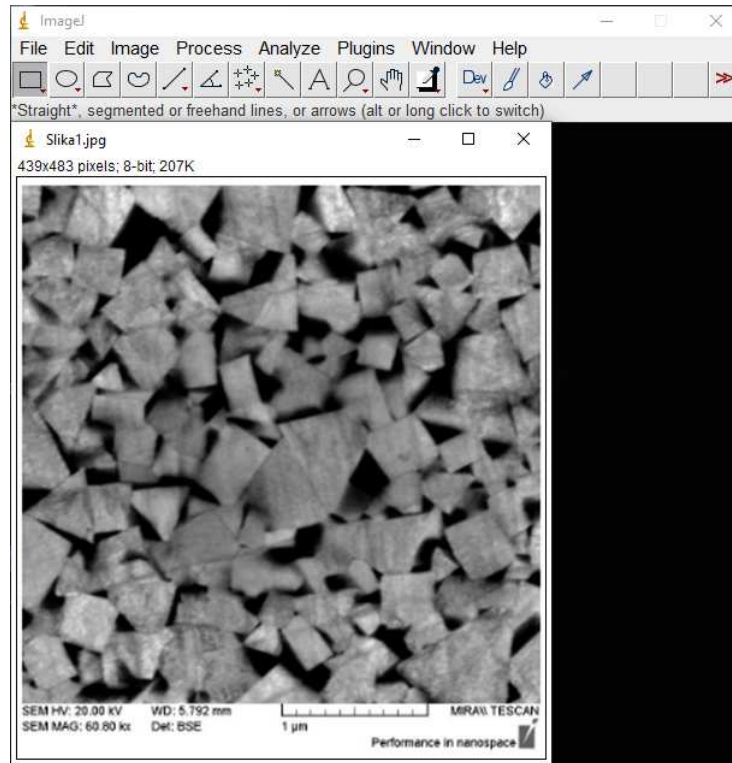


Slika 168. Mikrostruktura uzorka 1 [10]



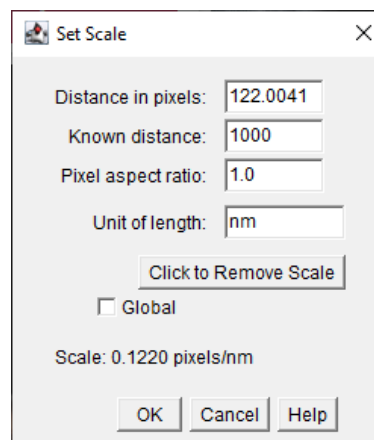
Slika 19. Mikrostruktura uzorka 2 [10]

Prilikom mjerenja otvara se sliku uzorka pomoću programa ImageJ, Slika 20.



Slika 20. Sučelje programa ImageJ

Na samom početku potrebno je pomoću programa kalibrirati skalu kako bi prilikom mjerenja dobili rezultate u nm. Taj dio se postiže na način da povučemo crtu po liniji ispod slike mikrostrukture koja nam prikazuje skalu te u programu pritisnemo na „Analyze“ gdje se pojavljuje padajući izbornik u kojem biramo „Set Scale“ te postavimo da nam je omjer izmjerene duljine u pixelima obrnuto proporcionalna s 1000nm te time dobivamo skalu koja nam daje pixels/nm. Postupak je prikazan na slici 21.



Slika 21. Postavljanje skale u programu

Nakon što smo postavili da nam izmjerene duljine u pixelima daju vrijednost u nm počinjemo sa mjerenjem gdje nam je cilj izmjeriti 30 zrna na slici te ćemo potom formirati tablicu prema dobivenim rezultatima. Tablica 5.

Tablica 5. Rezultati mjerenja za uzorak 1 i 2

	Duljina zrna, nm	
	UZORAK 1	UZORAK 2
Srednja vrijednost	416	157
Standardna devijacija	164	64
Minimalna vrijednost	160	73
Maksimalna vrijednost	772	387

Na temelju dobivenih rezultata iz tablice, možemo izvući sljedeće zaključke:

1. **Duljina zrna (nm):** Uzorak 1 ima veću srednju vrijednost duljine zrna (416 nm) u usporedbi s uzorkom 2 (157 nm). To ukazuje na to da su zrna u uzorku 1 u prosjeku dulja od zrna u uzorku 2.
2. **Varijabilnost:** Uzorak 1 također pokazuje veću standardnu devijaciju (164 nm) u usporedbi s uzorkom 2 (64 nm). To znači da su duljine zrna u uzorku 1 raznolikije i rasprostranjenije u odnosu na uzorak 2, gdje su duljine zrna uže grupirane oko srednje vrijednosti.
3. **Minimalna i maksimalna vrijednost:** Uzorak 1 ima veću minimalnu (160 nm) i maksimalnu (772 nm) duljinu zrna u usporedbi s uzorkom 2, gdje su minimalna duljina zrna 73 nm, a maksimalna 387 nm. To sugerira da uzorak 1 pokazuje veći raspon duljina zrna u odnosu na uzorak 2.

## 11. ANALIZA MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Ispitivanje tvrdoće je provodilo utiskivanjem pet otisaka na svakom od uzoraka, koristeći opterećenje od 30 puta 9,81 N, što je u skladu s mjernom metodom HV30, prema



specifikacijama propisanim u normi HRN EN ISO 6507-1:2018. Ovaj postupak se koristi kako bi se odredila tvrdoća materijala, što je ključni parametar za razumijevanje njegove mehaničke otpornosti i kvalitete. Utiskivanjem otisaka pod određenim opterećenjem dobivaju se relevantni podaci o tvrdoći materijala, što može biti od suštinskog značaja za procjenu njegove primjene u različitim industrijskim i inženjerskim kontekstima. Ovaj postupak se izvodi u skladu s normama kako bi se osigurala preciznost i pouzdanost dobivenih rezultata.

Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće za uzorak 1

Uzorak 1	Izmjerena tvrdoća (HV30)
	1810
	1799
	1805
	1810
	1825
Srednja vrijednost tvrdoće	1809.8

Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće za uzorak 2

Uzorak 2	Izmjerena tvrdoća (HV30)
	2196
	2145
	2098
	2111
	2089
Srednja vrijednost tvrdoće	2127.8

Na temelju dobivenih vrijednosti mjerenja tvrdoće (HV30) u dvije tablice, možemo izvesti sljedeće zaključke:

Prva tablica:

- Srednja vrijednost tvrdoće iznosi 1809.8 HV30.
- Maksimalna izmjerena tvrdoća u ovoj tablici iznosi 1825 HV30, dok je minimalna izmjerena tvrdoća 1799 HV30.

- Razlika između maksimalne i minimalne tvrdoće u ovoj tablici relativno je mala, što ukazuje na konzistentnost tvrdoće materijala a time i mikrostrukture.

Druga tablica:

- Srednja vrijednost tvrdoće iznosi 2127.8 HV30, što je znatno veće od srednje vrijednosti u prvoj tablici.
- Maksimalna izmjerena tvrdoća u ovoj tablici iznosi 2196 HV30, dok je minimalna izmjerena tvrdoća 2089 HV30.
- Razlika između maksimalne i minimalne tvrdoće u ovoj tablici također je značajna, što može ukazivati na veću varijabilnost tvrdoće materijala.

## 12. ZAKLJUČAK

Ispitivanjem uzoraka 1 i 2 te analizom dobivenih podataka možemo izvući sljedeće zaključke:

### Uzorak 1:

- Duljina zrna: Srednja vrijednost duljine zrna iznosi 416 nm, uz standardnu devijaciju od 164 nm. Minimalna izmjerena duljina zrna je 160 nm, dok je maksimalna 772 nm.
- Tvrdoća (HV30): Prosječna izmjerena tvrdoća ovog uzorka iznosi 1809.8 HV30.

### Uzorak 2:

- Duljina zrna: Srednja vrijednost duljine zrna iznosi 157 nm, uz standardnu devijaciju od 64 nm. Minimalna izmjerena duljina zrna je 73 nm, dok je maksimalna 387 nm.
- Tvrdoća (HV30): Prosječna izmjerena tvrdoća ovog uzorka iznosi 2127.8 HV30.

### Zaključci:

1. Duljina zrna: Uzorak 1 ima znatno dulje zrno (srednja vrijednost 416 nm) u usporedbi s uzorkom 2 (srednja vrijednost 157 nm).
2. Tvrdoća: Uzorak 2 ima višu prosječnu tvrdoću (2127.8 HV30) u usporedbi s uzorkom 1 (1809.8 HV30).

Analizom karakteristika duljine zrna i tvrdoće u uzorcima 1 i 2, primijetili smo značajne razlike između ova dva materijala. Uzorak 1 karakterizira značajno dulje zrno srednje duljine od 416 nm, dok uzorak 2 ima znatno kraće zrno srednje duljine od 157 nm.

Što se tiče tvrdoće, uzorak 2 pokazuje višu prosječnu tvrdoću od 2127.8 HV30, dok je uzorak 1 imao nižu prosječnu tvrdoću od 1809.8 HV30.

Ovi rezultati ukazuju na to da duljina WC zrna ima značajan utjecaj na tvrdoću materijala. Uzorak 2, s kraćim WC zrnom, pokazao se tvrdim u usporedbi s uzorkom 1, koji ima dulje zrno. Ova saznanja mogu biti od velike važnosti u kontekstu primjene materijala u određenim industrijama ili za specifične svrhe, gdje tvrdoća igra ključnu ulogu u performansama materijala.

Ovaj zaključak naglašava potrebu za preciznim kontrolama i odabirom materijala u ovisnosti o specifičnim zahtjevima aplikacija, s obzirom na to da duljina zrna može biti presudan faktor u postizanju željenih mehaničkih svojstava i performansi materijala.

## **13. METODIČKI DIO**

### **13.1 Opis razloga za obrađivanje sadržaja iz diplomskog rada**

Tema mog diplomskog rada "Utjecaj veličine zrna volfram karbida (WC) na svojstva tvrdih metala" nije detaljno obrađivana u nastavnom programu. Navedeni sadržaj samo se spominje u nekim osnovnim tečajevima o materijalima i njihovim svojstvima. Uvođenje ovog sadržaja pridonijelo bi stjecanju dubljeg razumijevanja o utjecaju veličine zrna na karakteristike tvrdih metala.

Razumijevanje kako veličina zrna utječe na svojstva tvrdih metala ključno je za njihovu primjenu u različitim industrijama, uključujući strojogradnju, metalurgiju, obrtništvo i još mnoge druge. Ovaj koncept može pomoći inženjerima i znanstvenicima da optimiziraju materijale za određene primjene.

Navedeni sadržaj treba uvesti u predmet Materijali i Tehnologija obrade materijala, a to bi moglo biti korisno čak i u prvim godinama učenja. Kroz ovu temu, učenici će naučiti kako veličina zrna može utjecati na tvrdoću, čvrstoću, otpornost na habanje i druge važne karakteristike tvrdih metala. Također će shvatiti zašto je važno kontrolirati veličinu zrna tijekom procesa proizvodnje kako bi se postigle željene performanse materijala.

Budući da je razvoj i primjena tvrdih metala i dalje značajna u mnogim industrijama, obrazovanje u ovom području pripremit će učenike za buduće izazove na tržištu rada i omogućiti im bolje razumijevanje materijala i njihovih svojstava.

### 13.2 Reducirani izvedbeni nastavni program

Tablica 8. Nastavni sadržaj Tehnički materijali za 1. razred srednje škole

Rbr.	Nastavna cjelina	Nastavni sadržaj
1.	Uvod u Tehničke materijale	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Značenje i podjela tehničkih materijala</li> <li>• Osnovna svojstva tehničkih materijala</li> <li>• Osnove metalografije :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- osnovni pojmovi</li> <li>- kristalografija i kristalizacija</li> <li>- dijagrami stanja</li> </ul> </li> </ul>
2.	Dobivanje sirovog željeza	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Željezne rude</li> <li>• Talionički dodaci i koks</li> <li>• Visoka peć i proces u visokoj peći</li> <li>• Proizvodi visoke peći</li> </ul>
3.	Prerada sirovog željeza ulijeivano željezo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sivi lijev</li> <li>• Žilavi (nodularni) lijev</li> <li>• Tvrdi lijev</li> <li>• Kovkasti (temper) lijev</li> <li>• Čelični lijev</li> </ul>
4.	Prerada sirovog željeza učelik	Postupci dobivanja čelika : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bessemerov i Thomasov postupak</li> <li>• Siemens -Martenov postupak</li> <li>• Postupak dobivanja čelika s upuhivanjemkisika</li> <li>• Elektro postupak dobivanja čelika</li> </ul>
5.	Vrste, svojstva, primjena i označavanje čelika i lijevanog željeza	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Podjela čelika</li> <li>• Označavanje čelika i lijevanog željeza premastandardima</li> </ul>
6.	Obojeni metali i njihovelegure	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vrste obojenih metala i njihovih legura</li> <li>• Laki obojeni metali</li> <li>• Legure lakih obojenih metala</li> <li>• Teški obojeni metali</li> <li>• Legure teških obojenih metala</li> </ul>
7.	Sinterirani materijali	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sinteriranje</li> <li>• Sinterirani željezni materijali</li> <li>• Sinterirani obojeni metali</li> </ul>

		<ul style="list-style-type: none"><li>• Tvrdi metali</li><li>• Oksidno keramički rezni materijali</li></ul>
8.	Nemetali	<ul style="list-style-type: none"><li>• Vrste nemetala</li><li>• Plastične mase</li><li>• Drvo, guma, koža, tekstil</li><li>• Staklo, porculan, azbest</li></ul>
9.	Goriva i maziva	<ul style="list-style-type: none"><li>• Goriva</li><li>• Maziva</li></ul>

*Nastavna priprema*

# **SVEUČILIŠTE U RIJECI**

Odsjek za politehniku

Ime i prezime : Leo Porubić

# **PRIPREMA ZA IZVOĐENJE NASTAVE**

Škola: Tehnička škola

Mjesto: Rijeka

Razred: 1.B

Nastavni predmet: Tehnički materijali

Kompleks: Tehnički materijali

Metodička (nastavna) jedinica: Ispitivanje tvrdih metala

### ***Podjela kompleksa na teme (vježbe, operacije)***

R.br	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- Stjecanje spoznaja o tvrdim metalima te poboljšanjima svojstava istima

## **PLAN VOĐENJA ORGANIZACIJE NASTAVNOG PROCESA**

### ***Cilj (svrha) obrade metodičke jedinice:***

Upoznati učenike s bitnim konceptima sastava, svojstava, proizvodnje i primjene tvrdih metala, uz poseban fokus na proizvodnju prahova. Ovo će im omogućiti prepoznavanje visokokvalitetnih tvrdih materijala i stručan odabir materijala za izradu reznog alata i sličnih primjena.

***Ishodi učenja (postignuća koja učenik treba ostvariti za postizanje cilja ):*****ZNANJE I RAZUMIJEVANJE:**

- Identificirati sastav i klasifikaciju tvrdih metala.
- Razlikovati karakteristike ključne za rezne alate izrađene od tvrdih metala.
- Procijeniti prednosti i nedostatke upotrebe tvrdih metala.

**VJEŠTINE I UMIJEĆA:**

- Predstaviti proces proizvodnje tvrdih metala.
- Identificirati primjene tvrdih metala na konkretnim primjerima.
- Objasniti postupak proizvodnje prahova.

**SAMOSTALNOST I ODGOVORNOST:**

- Pokazati aktivno sudjelovanje tijekom nastave i sudjelovati u interakciji s nastavnikom.
- Uzeti inicijativu tijekom postupka ispitivanja svojstava i aktivno sudjelovati u njemu.

***Organizacija nastavnog rada – artikulacija metodičke jedinice :***

Dio sata	Faze rada i sadržaja	Metodičko oblikovanje	Vrijeme
Uvodni dio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ponavljanje prethodnog gradiva kroz postavljanje pitanja</li> <li>• Najavljivanje nove teme te uvod u novo gradivo</li> </ul>	Dijalog s učenicima Popularno predavanje	10
Glavni dio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Definiranje tvrdih metala Navođenje podjele tvrdih metala</li> <li>• Ispitivanje svojstava tvrdoće u odnosu na veličinu zrna uzoraka</li> <li>• Prikaz primjera proizvodnje uzoraka te ispitivanja istih</li> </ul>	Frontalni rad Dijalog s učenicima Predavanje o tvrdim metalima te postupcima dobivanja uzoraka	70



Završni dio	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ponavljjanje odrađenog sadržaja</li> </ul>	Dijalog s učenicima	10
-------------	---	---------------------	----

***Posebna nastavna sredstva, pomagala i ostali materijalni uvjeti rada :***

Nastavna pomagala : računalo, projektor

Nastavna sredstva : PowerPoint prezentacija, školska ploča, kreda, ImageJ program

***Korelativne veze metodičke jedinice s ostalim predmetima i područjima :***

- Strojarska tehnologija
- Kemija
- Fizika

***Metodički oblici koji će se primjenjivati tijekom rada:***

Uvodni dio:

- Usmeno izlaganje i popularno predavanje s ciljem pobuđivanja znatiželje učenika za temu tvrdih metala te ispitivana svojstava istih na osnovu veličine zrna volfram karbida , stvaranje uvoda u predavanje.
- Dijalog s učenicima o njihovom poznavanju tvrdih metala, ponavljanje i provjera razine njihova znanja o metalima u kontekstu teme.

Glavni dio:

- Dijalog s učenicima o različitim vrstama tvrdih metala i definiranje sastava tvrdih metala, s posebnim naglaskom na utjecaj veličine zrna volfram karbida (WC) na njihova svojstva.
- Demonstracija ispitivanja tvrdoće uzoraka tvrdih metala, kao i njihove žilavosti i drugih relevantnih svojstava, koristeći primjerke s različitim veličinama zrna volfram karbida (WC).
- Usmeno izlaganje i komentiranje primjera proizvodnje prahova tvrdih metala te njihovih svojstava, istražujući kako veličina zrna volfram karbida (WC) može utjecati na taj proces.

Završni dio:

- Komentiranje s učenicima rezultata ispitivanja i ponavljanje ključnih pojmova vezanih uz temu.

***Izvori za pripremanje nastavnika:***

Prema Katalogu obveznih udžbenika i pripadajućih dopunskih nastavnih sredstava Ministarstva znanosti i obrazovanja.

***Izvori za pripremanje učenika:***

Prema Katalogu obveznih udžbenika i pripadajućih dopunskih nastavnih sredstava Ministarstva znanosti i obrazovanja.

## **TIJEK IZVOĐENJA NASTAVE – NASTAVNI RAD**

**Uvodni dio**

Na samom početku sata pozdravljam učenike te im postavljam par pitanja kako bi utvrdio jesu li usvojili prethodno gradivo i kakvo im je poznavanje tvrdih metala. Postavljam pitanje „Što su tvrdi metali i za što se koriste?“ nakon nekoliko zadovoljavajućih odgovora pohvaljujem učenike te im najavljujem temu današnjeg predavanja, ujedno im navodim neke pojmove koje ćemo danas obrađivati. Radi se o utjecaju zrna volfram karbida na svojstva tvrdih metala.

**Glavni dio**

U glavnom dijelu sata za početak objašnjavam učenicima kako dodavanje kompozita tvrdim metalima djeluje na njihova svojstva te ću pojasniti utjecaj kompozita poput volfram karbida na njih. U prvom dijelu sata, zajedno ćemo proći kroz teorijski dio. Na ekranu ću prikazati prezentaciju s slikama koje prikazuju različite tvrde metale. Prvo ću definirati što su tvrdi metali i istražiti njihovu svrhu i važnost. Kroz dijalog, razgovarat ćemo o primjenama tvrdih metala kako bismo bolje razumjeli njihovu ulogu u industriji i svakodnevnom životu. Pomoću PowerPoint prezentacije, pokazat ću učenicima slike koje ilustriraju primjene tvrdih metala, kako biste vizualno povezali teoriju s stvarnim situacijama. Nakon toga, preći ćemo na razgovor o prahovima i njihovoj proizvodnji. Ispričat ću učenicima o tome što su prahovi i kako se koriste u vezi s tvrdim metalima. Opet, na ekranu će biti prikazan kratki video uradak koji će vam pokazati postupak proizvodnje prahova, čime će bolje razumjeti ovu važnu komponentu tvrdih metala.

Nakon video zapisa o proizvodnji praha prelazimo i na teorijski dio o tome kako se proizvodi prah, te ukratko pojašnjavam metalurgiju praha, proizvodnju praha, mljevenje/miješanje praha, kompaktiranje praha, sinteriranje praha te mikroskopsku analizu praha. Nakon toga im pojašnjavam kako smo došli do uzoraka koje ćemo mi danas ispitivati, kako naša učionica nije opremljena da bi cijelo testiranje proveli sami poslužili smo se prethodno dobivenim uzorcima. Cilj sata je da pomoću programa imageJ izmjerimo duljine zrna na uzorcima koje imamo te učenicima pokazujem program ImageJ te im pojašnjavam kako ga koristiti te od njih tražim da upale program na svojim računalima te da pokušaju ispitati uzorke te da od dobivenih rezultata naprave tablice u koje upisuju rezultate dobivene provođenjem ispitivanja. Nakon ispitivanja komentiramo dobivene rezultate i donosimo zaključak kako nam veličine zrna uzoraka utječu na svojstvo tvrdog metala.

### **Završni dio**

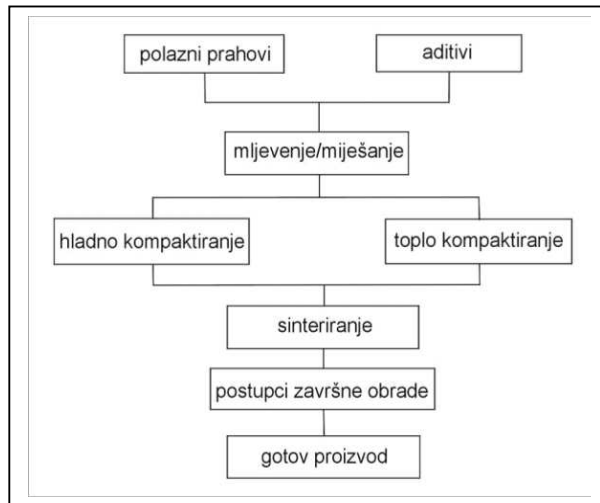
U završnom dijelu sata kroz razgovor s učenicima komentiramo postupke ispitivanja, te dobivene rezultate. Postavim pitanja u vezi glavnih pojmova koje smo obradili kako bih vidio koliko su učenici shvatili. Pred kraj sata im zadajem zadaću da ispitaju još dva uzorka koja ću im poslati na Teams te da usporede rezultate dobivene doma sa rezultatima dobivenim na nastavi. Na samom kraju sata pozdravljam učenike.

## Izgled ploče

### Tvrdi metali

Tvrdi metal, poznat i kao "widia" što potječe od njemačkog izraza "wie diamant" (što znači "kao dijamant"), predstavlja primjer kompozitnog materijala.

#### Proizvodnja prahova



## 14. LITERATURA

- [1] <http://www.alfatim.hr/proizvodni-program/tvr-di-metal/d6/>
- [2] Filetin, T., Kovačilek, F., Indof, J., Svojstva i primjena materijala. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [3] Tamara Aleksandrov Fabijanić; Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha; Doktorski rad; FSB; Zagreb; 2014.
- [4] <https://zir.nsk.hr/islandora/object/ricent%3A116/datastream/PDF/view>
- [5] <http://hr.refractory-metal.com/info/application-and-field-of-tungsten-38752867.html>
- [6] S. Kalpakjian, S.R. Schmid, Manufacturing Engineering and Technology, 6th edition in SI units, Prentice Hall, Singapore, 2009.
- [7] <https://www.asminternational.org>
- [8] <https://www.matweb.com>
- [9] <https://core.ac.uk/download/pdf/34007576.pdf>
- [10] Aleksandrov Fabijanić, T.; Čorić, D.; Šnajdar Musa, M.; Sakoman, M. Vickers Indentation Fracture Toughness of Near-Nano and Nanostructured WC-Co Cemented Carbides. Metals 2017, 7, 143. <https://doi.org/10.3390/met7040143>
- [11] ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1998.
- [12] Jakob Kübarsepp: Technology of full density powder materials and products, Institute of Materials Engineering, Tallinn University of Technology, 2015.
- [13] M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, Metalurgija praha, BMG, Beograd, 1998.
- [14] T. Aleksandrov Fabijanić, Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014
- [15] G.S. Upadhyaya, Powder Metallurgy Technology, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2002.
- [16] Lj. Slokar, Metalurgija praha i sinter materijali, Skripta, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [17] P.C. Angelo, R. Subramanian: Powder Metallurgy: Science, technology and Applications, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2008.

[18] <https://www.everysingletopic.com/ball-mill-highly-efficient-grinding-and-milling-machine/>

[19] <http://dir.indiamart.com/beawar/ball-mills.html>

[20] [http://thelibraryofmanufacturing.com/pressing\\_sintering.html](http://thelibraryofmanufacturing.com/pressing_sintering.html)

[21] T. Tsutsui, Recent Technology of Powder Metallurgy and Applications, Hitachi Chemical Technical Report No.54