

Metali visokog tališta

Matjašić, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:162080>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-13**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Filip Matjašić

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Danko Čorić, dipl. ing.

Student:

Filip Matjašić

Zagreb, 2024.

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

Zahvaljujem se profesoru dr.sc. Danku Ćoriću, dipl.ing. i asistentu Tomislavu Rodingeru, mag.ing. na pomoći pri izradi ovog rada.

Filip Matjašić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 24 – 06 / 1	
Ur.broj: 15 – 24 –	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Filip Matjašić**

JMBAG: **0035220706**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Metali visokog tališta**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Refractory metals**

Opis zadatka:

Metali visokog tališta ili vatrostalni metali skupina su metala koja ima visoku točku taljenja, otpornost na trošenje i koroziju. Najčešća definicija uključuje pet elemenata: dva iz pete periode (niobij i molibden) i tri iz šeste periode (tantal, volfram i renij). Svi oni dijele neka svojstva, uključujući talište iznad 2000 °C i visoku tvrdoću na sobnoj temperaturi. Kemijski su inertni i imaju relativno visoku gustoću.

U radu je potrebno detaljno opisati karakteristična svojstva svakog od ovih metala i tehnološki postupak njihova dobivanja, navesti pripadajuće legure, opisati postupak prerade te specificirati područja moguće primjene.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2023.

Datum predaje rada:

1. rok: 22. i 23. 2. 2024.
2. rok (izvanredni): 11. 7. 2024.
3. rok: 19. i 20. 9. 2024.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 26. 2. – 1. 3. 2024.
2. rok (izvanredni): 15. 7. 2024.
3. rok: 23. 9. – 27. 9. 2024.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Danko Čorić

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Damir Godec

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	IV
POPIS KRATICA	V
SAŽETAK	VI
SUMMARY	VII
1 UVOD	1
2 Niobij.....	2
2.1 Dobivanje niobija.....	2
2.2 Svojstva niobija	3
2.3 Legure niobija.....	6
2.3.1 Nb-1Zr	7
2.3.2 89Nb-10Hf-1Ti	8
2.3.3 80Nb-10W-10Hf-0,1Y	9
2.3.4 Nb-10W-2,5Zr	9
2.3.5 Nb-28Ta-10W-1Zr	9
3 Tantal.....	11
3.1 Dobivanje tantala	11
3.2 Svojstva tantala.....	13
3.3 Legure tantala	15
3.3.1 Ta-2,5W.....	15
3.3.2 Ta-7,5W.....	16
3.3.3 Ta-10W.....	16
4 Molibden.....	17
4.1 Dobivanje molibdena	17
4.2 Svojstva molibdena.....	19
4.3 Legure molibdena	22
4.3.1 Mo-0,5Ti.....	22
4.3.2 Mo-0,5Ti-0,1Zr.....	22
4.3.3 Mo-1Ti-0,3Zr.....	23
4.3.4 Molibden-hafnij karbid	23
4.3.5 Cirkonij-hafnij-molibden.....	24
4.3.6 Molibden-renij	24
5 Volfram	25
5.1 Dobivanje volframa	25
5.2 Svojstva volframa	26
5.3 Legure volframa.....	30
5.3.1 Volfram-molibden.....	30
5.3.2 Volfram-renij.....	30
5.3.3 Volfram-torijev dioksid.....	30

5.3.4	Volfram-nikal-željezo	31
5.3.5	Volfram-nikal-bakar.....	31
5.3.6	Volframov karbid.....	31
6	Renij	33
6.1	Dobivanje renija	33
6.2	Svojstva renija	34
6.3	Legure renija.....	37
7	Tehnološki postupci obrade.....	38
7.1	Taljenje i lijevanje električnim lukom u vakuumu	38
7.2	Taljenje snopom elektrona	39
7.3	Hladno prešanje	40
7.4	Vruće prešanje	41
7.5	Hladno izostatsko prešanje.....	42
7.6	Vruće izostatsko prešanje.....	43
7.7	Kemijsko prevlačenje u parnoj fazi	44
8	ZAKLJUČAK.....	45
	LITERATURA.....	46

POPIS SLIKA

Slika 1.	Proizvodnja niobija po državama [2]	2
Slika 2.	Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće niobija [4]	5
Slika 3.	Temperaturna ovisnost modula elastičnosti niobija [4]	6
Slika 4.	Natrijeve ulične svjetiljke [7].....	7
Slika 5.	Raketni potisnik izrađen od legure C-103 [8].....	8
Slika 6.	Proizvodnja tantala po državama [10].....	11
Slika 7.	Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće tantala [4]	14
Slika 8.	Temperaturna ovisnost modula elastičnosti tantala [4].....	15
Slika 9.	Žica od tantal-volfram legure [13]	16
Slika 10.	Proizvodnja molibdena po državama [15].....	17
Slika 11.	Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće molibdena [4].....	21
Slika 12.	Temperaturna ovisnost modula elastičnosti molibdena [4].....	21
Slika 13.	Rendgenska cijev s rotirajućom TZM anodom [18]	23
Slika 14.	Molibden-renij termopar [23]	24
Slika 15.	Proizvodnja volframa po državama [25]	25
Slika 16.	Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće volframa [4]	29
Slika 17.	Temperaturna ovisnost modula elastičnosti volframa [4]	29
Slika 18.	Rezni alati od volfram karbida [31]	32
Slika 19.	Proizvodnja renija po državama [33]	33
Slika 20.	Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće renija [4]	36
Slika 21.	Temperaturna ovisnost modula elastičnosti renija [4]	36
Slika 22.	Komora za VAR/VAC tehnologiju [37].....	38
Slika 23.	Komora za taljenje snopom elektrona [40].....	39
Slika 26.	Postupak hladnog prešanja [41]	40
Slika 27.	Komora za vruće prešanje [43]	41
Slika 24.	Komore za hladno izostatsko prešanje [44].....	42
Slika 25.	Prikaz vrućeg izostatskog prešanja [45]	43
Slika 28.	CVD proces [46]	44

POPIS TABLICA

Tablica 1. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog niobija [4].....	4
Tablica 2. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog niobija, nastavak [4]	5
Tablica 3. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog tantala [4]	13
Tablica 4. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog tantala, nastavak [4].....	14
Tablica 5. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog molibdena [4]	19
Tablica 6. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog molibdena, nastavak [4].....	20
Tablica 7. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog volframa [4]	27
Tablica 8. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog volframa, nastavak [4]	28
Tablica 9. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog renija [4].....	35

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
BCC	Prostorno centrirana kubična kristalna rešetka (engl. <i>Body centered cubic</i>)
CIP	Hladno izostatsko prešanje (engl. <i>Cold isostatic pressing</i>)
CVD	Kemijsko taloženje u parnoj fazi (engl. <i>Chemical vapor deposition</i>)
EBM	Taljenje snopom elektrona (engl. <i>Electron beam melting</i>)
HCP	Gusto slagana heksagonska kristalna rešetka (engl. <i>Hexagonal close packed</i>)
HIP	Vruće izostatsko prešanje (engl. <i>Hot isostatic pressing</i>)
HSLA	Mikrolegirani čelik (engl. <i>High-strength low-alloy</i>)
HSS	Brzorezni čelik (engl. <i>High-speed steel</i>)
HV	Tvrdoća po Vickersu (engl. <i>Vickers hardness</i>)
MHC	Legura molibden-hafnij-ugljik (engl. <i>Molybdenum-hafnium-carbon</i>)
TZC	Legura molibdena sa titanom, cirkonijem i ugljikom
TZM	Legura molibdena sa titanom i cirkonijem
VAC	Lijevanje električnim lukom u vakuumu (engl. <i>Vacuum arc casting</i>)
VAR	Taljenje električnim lukom u vakuumu (engl. <i>Vacuum arc remelting</i>)
ZHM	Legura molibdena sa hafnijem i cirkonijem

SAŽETAK

S rastom i razvojem raznih industrijskih grana, kao što su kemijska, zrakoplovna i svemirska, raste i potražnja za metalima sa posebnim svojstvima. Jedna od skupina tih metala su metali visokog tališta ili vatrostalni metali, a u nju spadaju niobij, tantal, molibden, volfram i renij. Osim visoke temperature tališta, kao što im i samo ime govori, metali visokog tališta odlikuju se visokom gustoćom, čvrstoćom i tvrdoćom, te otpornošću na koroziju i trošenje. Radi tih svojstava koriste se za izradu dijelova poput elemenata mlaznog motora, toplinskih štitova, grijaćih elemenata, spremnika za kiseline, opruga, kondenzatora, reznih alata i drugih.

Iako su otkriveni ranije, njihova uporaba kreće tek u 20. stoljeću razvojem metalurgije praha metodama kao što su hladno i vruće prešanje, te hladno i vruće izostatsko prešanje.

U ovome radu će se opisati metode njihovog dobivanja i prerada iz mineralnih ruda, tehnološki postupci obrade te svojstva i područja primjene čistih metala kao i njihovih legura.

Ključne riječi: metali visokog tališta, niobij, tantal, molibden, volfram, renij

SUMMARY

With the growth and development of many industries, such as chemical, aeronautical and space industries, the need for metals with special properties also grows. One group of those metals are the refractory metals, which includes niobium, tantalum, molybdenum, tungsten and rhenium. Beside the high melting point, as their name suggests, these metals are known for their high density, strength and hardness and their resistance to corrosion and wear. Because of these properties, they are used for making items such as jet engines, heat shields, heating elements, acid vats, springs, capacitors, cutting tools and others.

Although they were discovered earlier, their use doesn't begin until 20. century with the development of powder metallurgy technologies such as cold and warm pressing and cold and warm isostatic pressing.

This thesis will describe the methods of obtaining and refining refractory metal ores, their processing technologies, including the properties and areas of application for pure metals as well as their alloys.

Key words: refractory metals, niobium, tantalum, molybdenum, tungsten, rhenium

1 UVOD

Skupina metala visokog tališta uključuje niobij, tantal, molibden, volfram i renij. Prvi od njih bio je otkriven molibden; 1778. godine otkrio ga je švedski znanstvenik Carl Wilhelm Scheele koji je ujedno 1781. godine otkrio i volfram. Niobij je 1801. godine otkrio engleski kemičar Charles Hatchett, dok je tantal otkrio švedski kemičar Anders Gustaf Ekeberg 1802. godine. Zadnji od njih bio je otkriven renij, tek 1925. godine, a otkrili su ga njemački kemičari Ida i Walter Noddack i Otto Carl Berg, ali njegovo postojanje pretpostavio je ruski kemičar Dmitry Ivanovich Mendelejev već 1869. godine.

Zbog visoke temperature tališta, njihova komercijalna uporaba krenula je tek u 20. stoljeću s razvojem metalurgije praha, procesima kao što su vruće i hladno prešanje, vruće i hladno izostatsko prešanje, taljenje električnim lukom u vakuumu i drugi.

Uz iznimku osmija i iridija, metali visokog tališta imaju najveće temperature tališta (veće od 2000 °C) i najniže parne tlakove među svim metalima. Također imaju i visoku tvrdoću, gustoću i vlačnu čvrstoću. Na sobnoj temperaturi imaju odličnu otpornost prema koroziji i oksidaciji.

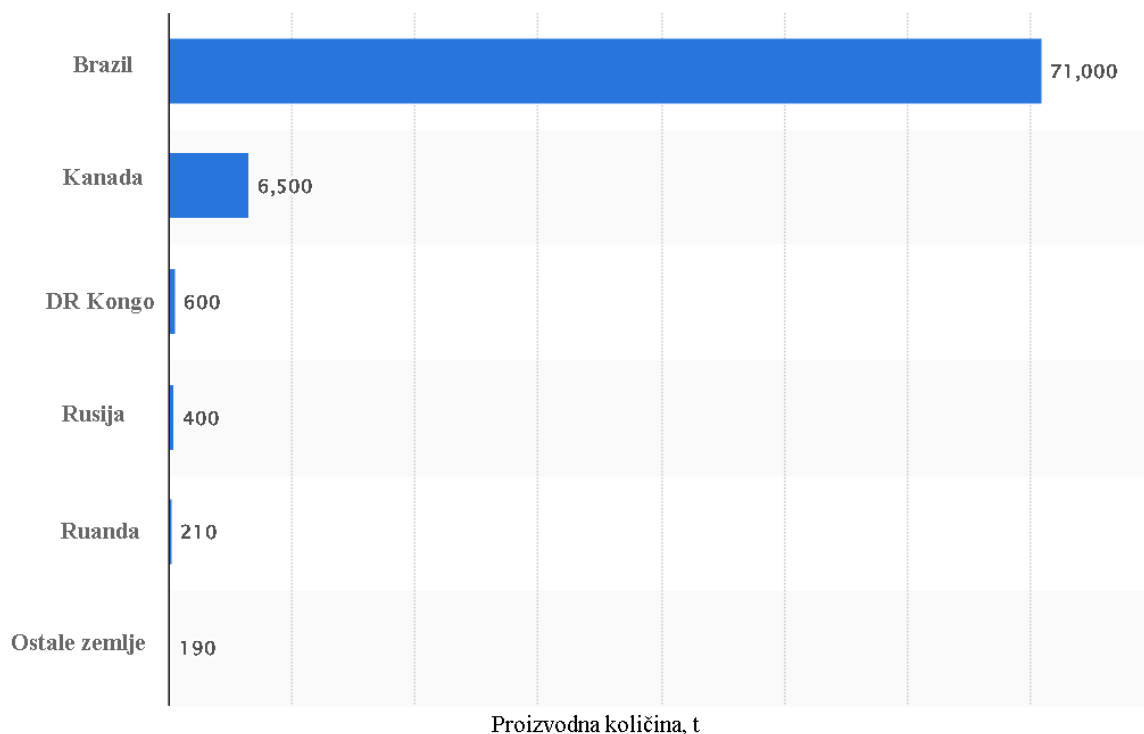
Zbog tih svojstava metali visokog tališta i njihove legure koriste se u kemijskoj, nuklearnoj, svemirskoj, zrakoplovnoj i drugim industrijama.

2 Niobij

2.1 Dobivanje niobija

Niobij se u prirodi pojavljuje uglavnom kao oksid. Glavni minerali niobija su piroklor $[(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}]$ i kolumbit $[(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6]$, koji se sastoje od niobita, tantalita, željeza i mangana. Piroklor se obično pojavljuje u karbonatitima i pegmatitima deriviranih iz alkalnih stijena. Kolumbit se pojavljuje u intruzivnim pegmatitima, biotitima i alkalnim granitima. Pošto je većina naslaga tih ruda mala i neravnomjerno raspoređena njihovo iskapanje je uglavnom nusprodukt vađenja drugih minerala. [1]

Države s najvećom proizvodnjom niobija u 2022. godini prikazane su na Slici 1.



Slika 1. Proizvodnja niobija po državama [2]

Niobij se iz kolumbita dobiva taljenjem kolumbita zajedno s kalijevim karbonatom (K_2CO_3), talina se hladi, te se otapa u vodi. Otapanjem se dobiva otopina kalijevog niobata (K_3NbO_4) s dodacima kalijevog tantalata (K_3TaO_4). Otopini se zatim dodaje ugljikov dioksid (CO_2) kako bi se istaložili oksidi niobija i tantala (Nb_2O_5 i Ta_2O_5). Smjesa tih oksida se otapa pomoću otopine kalijevog fluorida (KF) u koncentriranoj fluorovodičnoj kiselini. Iz dobivene otopine

prvo se iskristalizira kompleksna sol tantala, kalijev heptafluorotantalat(V) (K_2TaF_7), a nakon toga kalijev oksopentafluoroniobat(V) (K_2NbOF). Redukcijom kalijevog oksopentafluoroniobat(V) dobiva se elementarni niobij. [3]

Niobij se iz piroklora dobiva preko aluminotermičke redukcije koncentrata piroklora u fero niobij. Niobij se pročišćava kloriranjem gdje je reaktivni niobijev klorid ($NbCl_5$) destilirani i zatim hidroliziran oksidu. Metal se zatim ekstrahira drugom aluminotermičkom reakcijom sukladno jednadžbi (1) [1]:



Tijekom egzotermičke reakcije oksidne nečistoće se odstranjuju od rastaljenog niobija u obliku troske. [1]

Daljnja prerada niobijevog metalnog praha se sastoji od taljenja snopom elektrona (EBM) i taljenja električnim lukom u vakuumu (VAR) čime se postiže viša čistoća metala. [4]

Približno 95% sveukupne potrošnje niobija iskorištava se za legiranje nehrđajućih čelika te mikrolegiranje HSLA čelika, dok preostalih 5% otpada na nelegirani niobij i njegove legure. Niobij i njegove legure pronalaze uporabu u zrakoplovstvu te nuklearnim i kemijskim industrijama. Uporaba čistog nelegiranog niobija uključuje izmjenjivače topline za galvanizaciju kromom, sustave katodne zaštite te nuklearne i elektrotehničke komponente. Legure na bazi niobija nalaze svoju primjenu u izradi noseva hipersoničnih letjelica, raketnih mlaznica, plinskih turbina, toplinskih štitova i drugog. [4]

2.2 Svojstva niobija

Niobij ima najniže talište ($2468\text{ }^\circ\text{C}$) od svih metala ove skupine. On je mekan, duktilan, srebrno sivi metal s jedinstvenom kombinacijom fizikalnih i mehaničkih svojstava. Osim najniže temperature tališta u ovoj skupini karakterizira ga i najniža gustoća kao i modul elastičnosti, dok mu je koeficijent linearnog toplinskog istezanja najveći. Vrlo je stabilan u velikom broju normalnih korozivnih okoliša.

Niobij ima prostorno centriranu kubičnu (BCC) kristalnu rešetku, te s njome povezano i prijelaznu temperaturu žilavosti. [4]

Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog niobija dana su u tablicama 1. i 2.

Tablica 1. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog niobija [4]

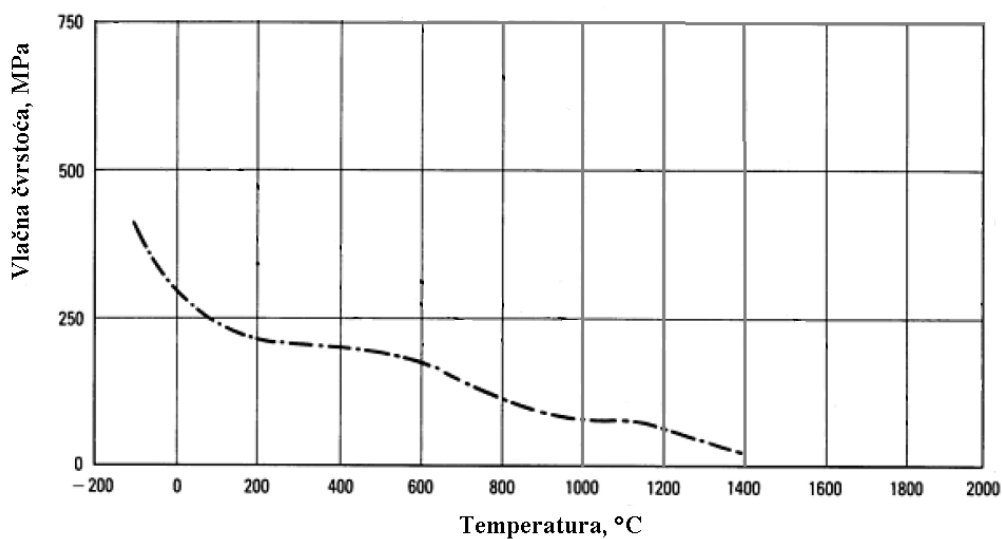
Struktura i atomska svojstva	
Atomski broj	41
Atomska masa	92,9064
Gustoća pri 20 °C, g/cm ³	8,57
Kristalna rešetka	BCC
Toplinska svojstva	
Temperatura tališta, °C	2468
Temperatura vrelišta, °C	4927
Tlak pare pri 2500 K, mPa	5,3
Koeficijent toplinskog rastezanja pri 25 °C, $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$	7,3
Specifični toplinski kapacitet, pri 20°C, kJ/kg·K	0,268
Latentna toplina taljenja, kJ/kg	290
Latentna toplina isparavanja, kJ/kg	7490
Toplinska vodljivost, W/m·K	
Pri 20 °C	52,7
Pri 500 °C	63,2
Električna svojstva	
Električna vodljivost pri 18 °C, %	13,2
Električna otpornost pri 20 °C, n Ω ·m	160
Elektrokemijski ekvivalent ¹⁾ , mg/C	0,1926
Hallov koeficijent ²⁾ , nV·m/A·T	0,09
Magnetska svojstva	
Magnetska osjetljivost ³⁾ pri 25 °C	28×10^{-6}
Optička svojstva	
Ukupna emisija pri 1500 °C, %	0,19
Spektralna emisija za $\lambda = 650 \text{ nm}^4)$, %	0,37

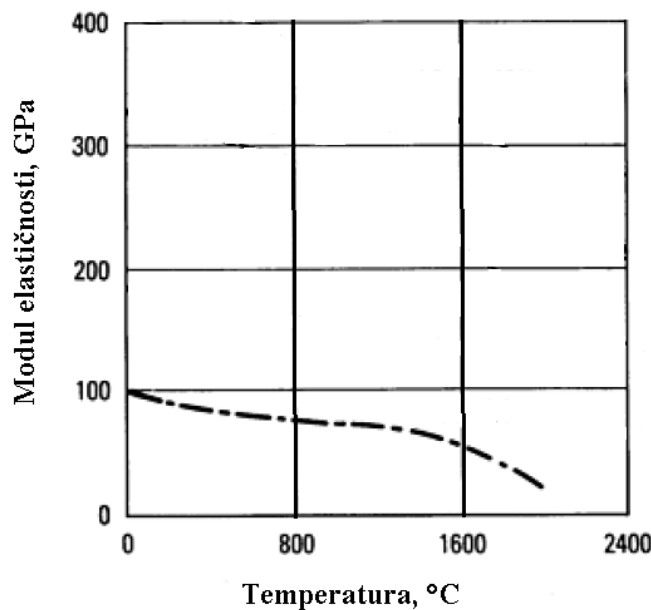
Tablica 2. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog niobija, nastavak [4]

Dodatna svojstva	
Poissonov omjer pri 25 °C	0,38
Modul elastičnosti, GPa	103
Prijelazna temperatura žilavosti, °C	< -126

- 1) koeficijent proporcionalnosti između mase tvari istaložene na elektrodi elektrolizom i el. naboja koji je prošao kroz elektrolit
- 2) koeficijent proporcionalnosti između Hallova električnog polja i umnoška gustoće električne struje i gustoće magnetskoga toka
- 3) stupanj magnetizacije materijala u magnetskom polju
- 4) količina svjetlosnog zračenja valne duljine 650 nm koju emitira kemijska tvar pod utjecajem visoke temperature

Na Slikama 2. i 3. prikazana je ovisnost vlačne čvrstoće, odnosno modula elastičnosti niobija u temperaturnom području do 1400 °C odnosno 2000 °C.

**Slika 2. Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće niobija [4]**



Slika 3. Temperaturna ovisnost modula elastičnosti niobija[4]

Niobij stvara oksidni sloj u većini kiselih okoliša. Taj sloj pruža odličnu otpornost koroziji, pogotovo prema dušičnoj i klorovodičnoj kiselini. Otporan je na otopine soli osim onih koje hidrolizom prelaze u lužine. Dobro podnosi utjecaj tekućih metala (do određene temperature), kao što su bizmut (do 510 °C), galij (do 400 °C), olovo (do 850 °C), litij (do 1000 °C), živa (do 600 °C), uranij (do 1400 °C) i cink (do 450 °C). Velika prisutnost nemetalnih nečistoća može smanjiti otpornost niobija na ove rastaljene metale. Vrlo je otporan ma lokalne oblike korozije kao što su rupičasta, korozija u procjepu te napetosna korozija. [4]

U lužnatim otopinama, kao što su natrijev i kalijev hidroksid, pri povišenim temperaturama niobij postaje krhak. Na zraku iznad 200 °C dolazi do oksidacije niobija što isto tako uzrokuje krhkost, pogotovo pri 390 °C. [4]

2.3 Legure niobija

Niobij se koristi kao legirni element u čelicima i to većinom za HSLA čelike. Povećava čvrstoću, zavarljivost i otpornost na koroziju. Također se dodaje i u lijevano željezo, gdje povećava tvrdoću, čvrstoću i otpornost na trošenje, a smanjuje nastajanje pukotina prilikom lijevanja. [5]

2.3.1 Nb-1Zr

Legura s minimalno 98,5% niobija i 0,8 - 1,2% cirkonija. Pri 20 °C ima vlačnu čvrstoću od 345 MPa i konvencionalnu granicu razvlačenja od 255 MPa, a pri 1095 °C vlačnu čvrstoću od 185 MPa i konvencionalnu granicu razvlačenja od 165 MPa. [4]

Kao i svi drugi metali visokog tališta, glavna karakteristika ove legure je otpornost na visoke temperature. S ciljem postizanja boljih mehaničkih svojstava pri povišenim temperaturama, ova se legura u današnje vrijeme sve više zamjenjuje drugim niobijevim legurama, kao što je C-103. Radi niže cijene u odnosu na druge legure, i dalje nalazi svoje mjesto u primjeni na mjestima gdje je glavni zahtjev otpornost na visoke temperature kao što su toplinski štitovi, natrijeve žarulje koje se koriste za uličnu rasvjetu (Slika 4.) te cijevi i spremnici za tekuće metale. [4,6]



Slika 4. Natrijeve ulične svjetiljke [7]

2.3.2 89Nb-10Hf-1Ti

Legura niobija 89Nb-10Hf-1Ti poznatija je pod trgovačkim imenom C-103 ili WC 103. Kemijski sastav legure: maksimalno 0,01% ugljika, maksimalno 0,7% cirkonija, maksimalno 0,5% volframa, maksimalno 0,5% tantala, 9 - 11% hafnija, 0,7 - 1,3% titana i ostatak niobij. [4]

Legura se odlikuje odličnom otpornošću na toplinu, malom težinom, dobrom cijenom, pouzdanošću i sposobnošću da izdrži intenzivne vibracije i kriogene temperature. Glavna svojstva ove legure su niska gustoća, iznimna čvrstoća u velikom temperaturnom rasponu i laka oblikovljivost u odnosu na druge metale visokog tališta, što ju čini izvrsnom za primjenu u svemirskoj industriji za izradu raketnih potisnika (Slika 5.). Koristi se i za izradu mjeхова za vruće plinove, toplinskih štitova, cijevi i spremnika za kromne i druge kiseline. [4]



Slika 5. Raketni potisnik izrađen od legure C-103 [8]

Uz sve navedeno, ima i dobra antikoroziivna svojstva. U većini kiselih medija stvara se zaštitni oksidni sloj, koji je međutim loše postojan u flourovodičnoj kiselini i jakim alkalnim otopinama. [4]

2.3.3 80Nb-10W-10Hf-0,1Y

Ova legura poznatija je pod trgovačkim nazivom C-129Y. Kemijski sastav legure: maksimalno 0,5% cirkonija, maksimalno 0,025% kisika, maksimalno 0,015% dušika, maksimalno 0,0015% vodika, 0,5% tantala, 0,05 – 0,3% itrija, 9 – 11% volframa, 9 – 11% hafnija, a ostatak je niobij. [4]

Vlačna čvrstoća iznosi 620 MPa, a konvencionalna granica razvlačenja 515 MPa pri 20 °C. Kao i legura C-103, i ova legura se odlikuje visokom čvrstoćom i dobrom postojanošću pri visokim temperaturama te nalazi svoju primjenu pri izradi svemirskih vozila, raketa, noseva nadzvučnih letjelica, toplinskih štitova, toplinski otpornih vijaka itd. [4]

Ova je legura korozijska postojana u većini kiselina, ali kao i C-103 legura, slabo je otporna prema fluorovodičnoj kiselini i jakim alkalnim otopinama. [4]

2.3.4 Nb-10W-2,5Zr

Legura trgovačkog naziva Cb-752. Kemijski sastav: maksimalno 0,001% vodika, maksimalno 0,01% dušika, maksimalno 0,02% kisika, 0,015% ugljika, 2 - 3% cirkonija, 9 - 11% volframa i ostatak niobij. [4]

Na temperaturi 20 °C ova legura ima vlačnu čvrstoću od 540 MPa i konvencionalnu granicu razvlačenja 400 MPa, dok je na temperaturi od 1205 °C vlačna čvrstoća 195 MPa i konvencionalnu granicu razvlačenja 150 MPa. [4]

Posjeduje dobru korozijsku otpornost prema većini kiselina, ali je slabo otporna na fluorovodičnu kiselinu i jake lužnate otopine.

Koristi se za izradu noseva hipersoničnih letjelica, prednjih rubova krila letjelica, strukture mlaznih pogona, toplinskih štitova. [4]

2.3.5 Nb-28Ta-10W-1Zr

Legura trgovačkog imena FS-85. Kemijski sastav: maksimalno 0,01% ugljika, maksimalno 0,03% kisika, maksimalno 0,015% dušika, maksimalno 0,001% vodika, 0,6 - 1,1% cirkonija, 10 - 12% volframa, 26 - 29% tantala i ostatak niobij. [4]

FS-85 karakterizira visoka vlačna čvrstoća, otpornost na puzanje i dinamička izdržljivost. Na 20 °C vlačna čvrstoća iznosi 830 MPa, konvencionalna granica razvlačenja 730 MPa, a modul elastičnosti 140 GPa. [4]

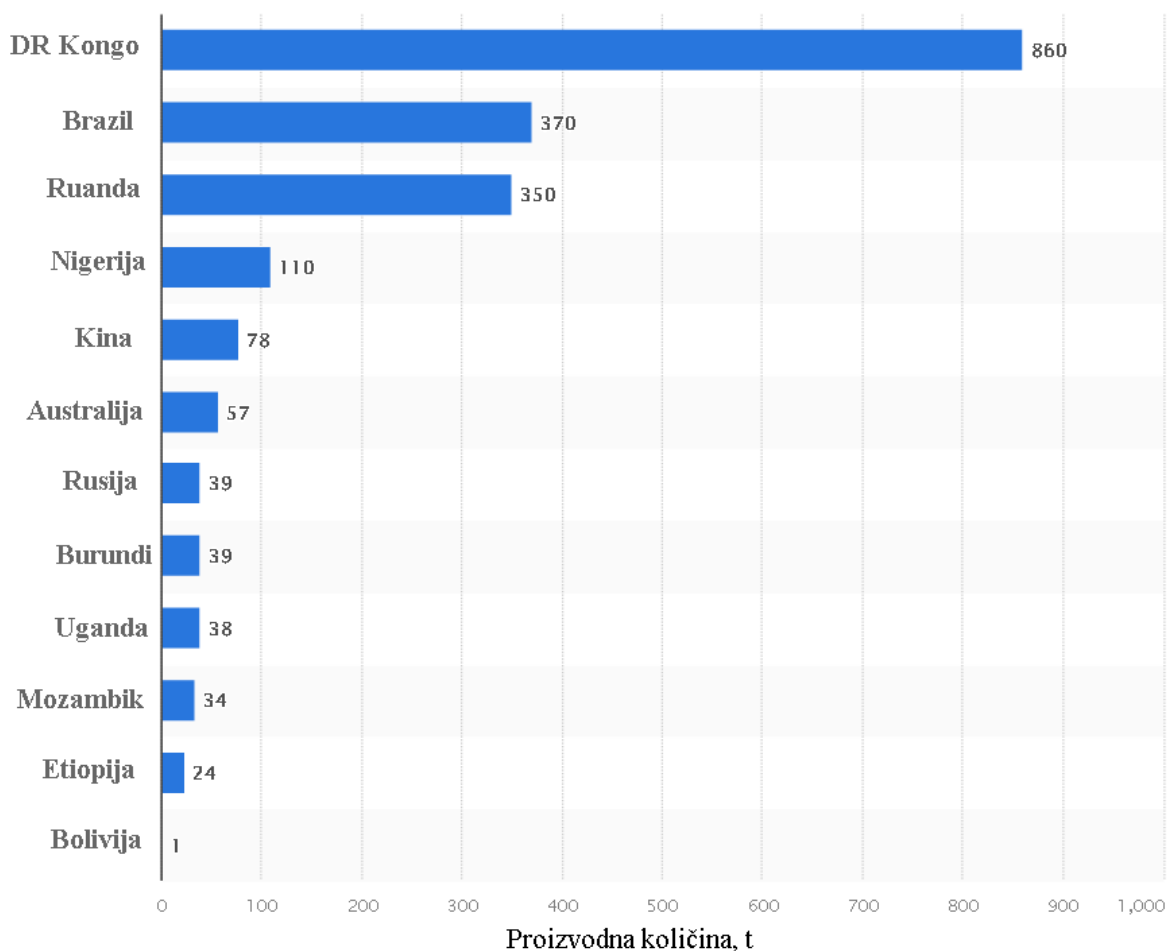
Kao i većina legura na bazi niobija, glavnu uporabu nalazi u svemirskoj i zrakoplovnoj industriji za izradu dijelova kao što su raketne mlaznice, prednji rubovi krila letjelica, plinske turbine, nosevi hipersoničnih letjelica. [4]

3 Tantal

3.1 Dobivanje tantala

Tantal se u prirodi pojavljuje zajedno s niobijem u kolumbit-tantalit mineralima $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6]$. Isto tako, pojavljuje se i u mineralu pirokloru gdje atomi tantala zamjenjuju atome niobija u kemijskoj strukturi tako da piroklor tvori homogenu smjesu s mineralom mikrolitom $[(\text{Na},\text{Ca})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH},\text{F})]$. [9]

Države s najvećom proizvodnjom tantala u 2022. godini prikazane su na Slici 6.



Slika 6. Proizvodnja tantala po državama [10]

Rafiniranje tantala iz ruda je jedan od težih postupaka odvajanja u industrijskoj metalurgiji. Glavni problem je to što mineralne rude tantala sadrže velike količine niobija koji ima gotovo identična kemijska svojstva kao tantal. U današnja vremena odvajanje se postiže hidrometalurgijom. Postupak počinje ispiranjem rude sa fluorovodičnom kiselinom zajedno sa sumpornom i klorovodičnom kiselinom. Time se tantal i niobij odvajaju od ostalih nemetalnih nečistoća. Zatim se fluoridni spojevi tantala i niobija stavljaju u organska otapala čime se odstranjuje većina ostalih metalnih nečistoća kao što su željezo, mangan, titanij i cirkonij. Za kraj ostaje odvajanje niobija od tantala što se postiže smanjenjem koncentracije iona u otopini, što vodi do otapanja niobija u vodenoj fazi. Otopina pročišćenog vodikovog heptafluorotantalata ($\text{H}_2[\text{TaF}_7]$) se može neutralizirati amonijevim hidroksidom da bi se precipitacijom dobio hidrirani tantalov oksid koji se kalcinira u tantal pentoksid (Ta_2O_5). Pročišćeni vodikov heptafluorotantalat se isto može tretirati s kalijevim fluoridom kako bi se dobio kalijev heptafluorotantalat (K_2TaF_7), metalni prah spreman za daljnju preradu. [9,11]

Glavni postupci daljnje prerade tantala kao i njegovih legura uključuju taljenje električnim lukom u vakuumu (VAR), taljenje elektronskim snopom (EBM) kao i vruće izostatsko prešanje (HIP). Tantal se isporučuje u obliku praha, poluga, ingota, cijevi, žica, ploča, limova i folija. [4]

Tantal nalazi svoju najveću primjenu u elektrolitskim kondenzatorima. Anode od tantala koriste se u čvrstim i mokrim elektrolitskim kondenzatorima, a tantalova folija se rabi, iako u manjoj mjeri, u folijskim kondenzatorima. Tantal se također koristi u procesno-kemijskoj industriji za dijelove kao što su izmjenjivači topline, parni kondenzatori, zaštitne komore i obložene posude. Zbog visokog tališta, tantal se koristi za grijaće elemente, toplinske štitove i druge komponente u visokotemperaturnim vakuumskim pećima. Tantal i njegove legure primjenjuju se u suvremenim borbenim zrakoplovnima i nuklearnoj industriji, a nalaze sve veću primjenu i u vojne svrhe. Zbog svoje otpornosti na koroziju prema tjelesnim tekućinama, koristi se u izradi protetičkih naprava i kirurških spajalica. Tantal se koristi i kao legirajući element u superlegurama. Tantal karbid je važan sastojak u višefaznim tvrdim metalima koji se koriste u izradi alata za obradu odvajanjem čestica. [4]

3.2 Svojstva tantala

Tantal nudi kombinaciju svojstava koja nije specifična za druge metale visokog tališta. Njegova visoka temperatura taljenja od 2996 °C, zajedno s tolerancijom za intersticijske elemente i dobrim modulom elastičnosti, čine ga odličnim legirnim elementom. Tantal ujedno posjeduje i odličnu duktilnost na sobnoj temperaturi, dobro je zavarljiv i ima nisku prijelaznu temperaturu žilavosti u zavarenom i nezavarenom stanju. [4]

Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog tantala navedena su u tablicama 3. i 4.

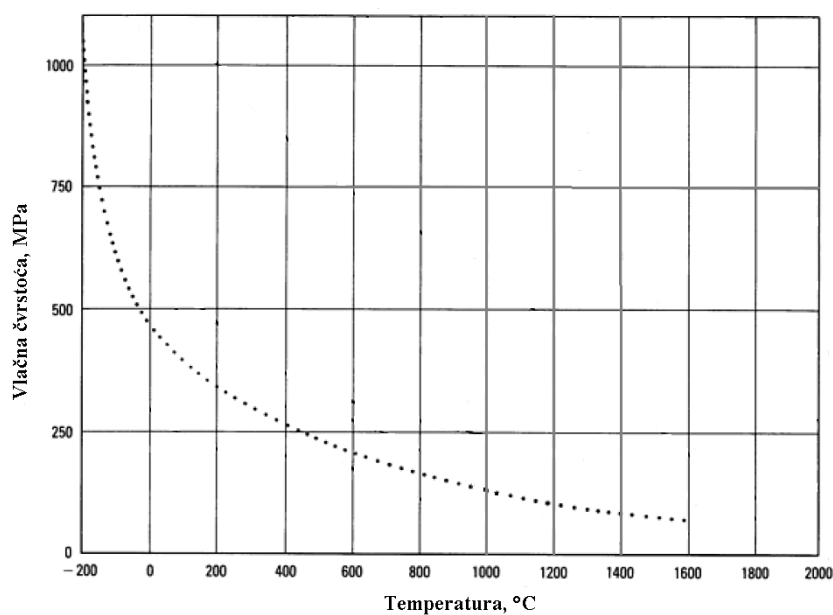
Tablica 3. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog tantala [4]

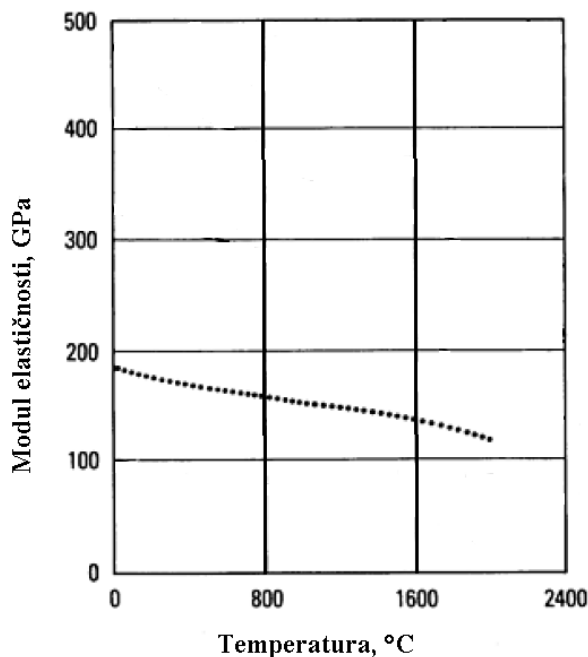
Struktura i atomska svojstva	
Atomski broj	73
Atomska masa	180,95
Gustoća pri 20 °C, g/cm ³	16,6
Kristalna rešetka α-Ta	BCC
Kristalna rešetka β-Ta	Tetragonalna
Toplinska svojstva	
Temperatura tališta, °C	2996
Temperatura vrelišta, °C	5427
Tlak pare pri 2500 K, mPa	0,11
Koeficijent toplinskog rastezanja pri 25 °C, μm/m·K	6,5
Specifični toplinski kapacitet, pri 20 °C, kJ/kg·K	0,139
Latentna toplina taljenja, kJ/kg	145 - 174
Latentna toplina isparavanja, kJ/kg	4160 - 4270
Toplinska vodljivost, W/m·K	
Pri 20 °C	54,4
Pri 500 °C	66,6

Tablica 4. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog tantala, nastavak [4]

Električna svojstva	
Električna vodljivost pri 18 °C, %	13,0
Električna otpornost pri 20 °C, nΩ·m	135
Elektrokemijski ekvivalent, mg/C	0,375
Hallov koeficijent, nV·m/A·T	0,095
Magnetska svojstva	
Magnetska osjetljivost pri 25 °C	$10,4 \times 10^{-6}$
Optička svojstva	
Ukupna emisija pri 1500 °C, %	0,21
Spektralna emisija za $\lambda=650$ nm, %	0,49
Dodatna svojstva	
Poissonov omjer pri 25 °C	0,35
Modul elastičnosti, GPa	185
Prijelazna temperatura žilavosti, °C	<-248

Na Slikama 7. i 8. prikazana je ovisnost vlačne čvrstoće, odnosno modula elastičnosti o temperaturi.

**Slika 7. Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće tantala [4]**



Slika 8. Temperaturna ovisnost modula elastičnosti tantala [4]

Tantal ima odličnu korozivnu postojanost prema većini kiselina, otopina soli i organskih kemikalija. Ima i dobru otpornost na puno korozivnih plinova i tekućih metala. Oksidira na zraku pri temperaturama iznad 300 °C. Nije otporan djelovanju fluorovodične kiseline, sumporne kiseline te jakih lužina. Isto tako je slabije otporan na soli koje hidrolizom prelaze u fluorovodičnu kiselinu ili jake lužine. Može postati krhak zbog vodika ako je katodni član galvanskog para izloženog kiselom okolišu ili ako je izložen atmosferi koja sadrži vodik pri povišenim temperaturama. Ostali agensi na koje tantal nije otporan uključuju brom s metanolom i halogene plinove. [4]

3.3 Legure tantala

3.3.1 Ta-2,5W

Legura trgovačkog imena tantaloy 63 sadrži 2 - 3% volframa, 0,5% niobija, a ostatak je tantal. Legura ima dobru otpornost na koroziju i postojanost na visokim temperaturama. Gustoća legure je oko 16,7 g/cm³, tvrdoća je 130 HV, dok su vlačna čvrstoća 345 MPa, konvencionalna granica razvlačenja 230 MPa i modul elastičnosti 195 GPa. [12]

Koristi se u izmjenjivačima topline, te za izradu ventila i cijevi u kemijskoj industriji. [4]

3.3.2 Ta-7,5W

Legura trgovačkog imena tantaloy 61 sastava 7 - 8% volframa dok je ostatak tantal. Ova legura se razlikuje od ostalih legura na bazi tantala po visokoj sposobnosti upijanja energije pri elastičnoj deformaciji bez gubitaka svojih svojstava. Gustoća legure je oko $16,8 \text{ g/cm}^3$, tvrdoća je 245 HV, dok su vlačna čvrstoća 550 MPa, konvencionalna granica razvlačenja 460 MPa i modul elastičnosti 205 GPa. [12]

Glavna primjena ove legure je za žicu za izradu opruga, izrada elastičnih dijelova uređaja za plinsku klorinaciju i elastičnih dijelova za opremu izloženu vrlo kiselim okolišima. [4]



Slika 9. Žica od tantal-volfram legure [13]

3.3.3 Ta-10W

Legura trgovačkog imena tantaloy 60. Kemijski sastav uključuje 9 - 11% volframa, a ostatak je tantal. Legura je manje duktilna od ostalih tantalovih legura, te je manje sklona plastičnoj deformaciji. Gustoća legure je oko $16,8 \text{ g/cm}^3$, tvrdoća je 320 - 400 HV, a vlačna čvrstoća 1035 - 1165 MPa, konvencionalna granica razvlačenja 875 - 1005 MPa i modul elastičnosti 200 GPa. [12]

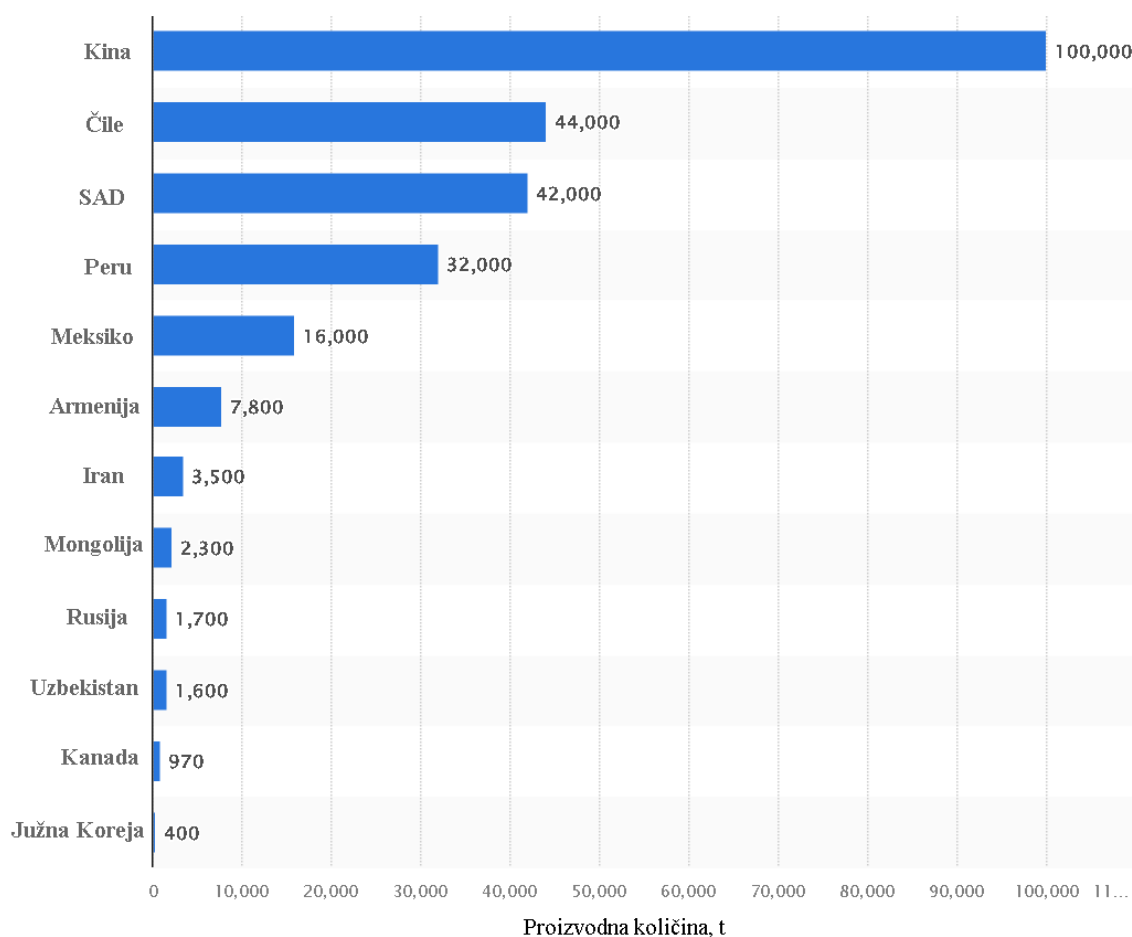
Do temperature od $2480 \text{ }^\circ\text{C}$ koristi se u zrakoplovnim svrhama, kao što su izrada ventila za mjerenje protoka vrućih plinova, sklopove kompleksnih razdjelnika, produžetke raketnih mlaznica te za izradu vijaka. U kemijskoj industriji koristi se za izradu čvrsti klinastih ventila te čepova za velike ventile. Koristi se i za izradu cijevi u nuklearnoj industriji. [4]

4 Molibden

4.1 Dobivanje molibdena

Molibden se u prirodi nalazi u obliku ruda vulfenita (PbMoO_4), povelita (CaMoO_4) i molibdenita (MoS_2). Najzastupljeniji od ovih je molibdenit koji čini većinski komercijalni izvor molibdena. Iako se iskopava kao glavna ruda, dio molibdena dolazi i kao nusprodukt iskapanja ruda bakra i volframa. [14]

Države s najvećom proizvodnjom molibdena u 2022. godini prikazane su na Slici 10.



Slika 10. Proizvodnja molibdena po državama [15]

Kod prerade molibdenita (MoS_2), ruda se prvo zagrijava zrakom temperature $700\text{ }^\circ\text{C}$. Iz tog se procesa dobiva molibden(VI)oksid (2MoO_3). Dobiveni oksid se uobičajeno ekstrahira

amonijevim hidroksidom te se dobiva amonijev molibdat $[(\text{NH}_4)_2(\text{MoO}_4)]$. U ovoj fazi se odstranjuju bakrene nečistoće pomoću sumporovodika. Amonijev molibdat prelazi u amonijev dimolibdat koji se odvaja kao kruta faza. Zagrijavanjem te krute faze dobiva se molibdenov trioksid (2MoO_3) iz kojega se redukcijom oksida pomoću vodika dobiva čisti molibden spreman za daljnju uporabu. [14,16]

Glavni način sjedinjenja molibdena i njegovih legura postiže se putem lijevanja električnim lukom (VAC) ili tehnologijom metalurgije praha kao što su hladno izostatsko prešanje (CIP) i hladno prešanje, s time da se većinski primjenjuje CIP postupak. Profili dobiveni metalurgijom praha uglavnom se sinteriraju u vodiku jer vodik smanjuje stvaranje molibdenovih oksida i daljnje pročišćava materijal. Uz sinteriranje u vodiku još se koristi i sinteriranje u vakuumu. [4]

U svojoj najčešćoj primjeni, molibden se koristi kao legirajući element u željeznom lijevu, čeliku, legurama otpornim na toplinu i legurama otpornim na koroziju kako bi poboljšao prokaljivost, žilavost, čvrstoću, otpornosti na abraziju, otpornosti na koroziju i otpornost na puzanje. U svom čistom obliku ili kao legura, molibden se koristi za izradu alata i komponenata namijenjenih radu pri visokim temperaturama ili u teškim abrazivnim ili korozivnim uvjetima.

U elektrotehničkoj i elektroničkoj industriji molibden se koristi u katodama, katodnim nosačima radarskih uređaja, magnetronskim kapama i osovinama za namatanje volframovih niti. Otporni grijaći elementi izrađeni od molibdena koriste se u električnim pećima koje rade na temperaturama do $2205\text{ }^\circ\text{C}$. Molibden je važan u raketnoj industriji, gdje se koristi za visokotemperaturne strukturne dijelove kao što su mlaznice, potporne lopatice, podupirači, štitovi od toplinskog zračenja, odvodi topline, kola turbina i pumpe. Legure molibdena posebno su prikladne za upotrebu u konstrukcijama zrakoplova zbog svoje velike krutosti, visoke temperature rekristalizacije, zadržavanja mehaničke otpornosti pri visokim temperaturama i dobre otpornosti na puzanje. U industriji obrade metala, molibden se koristi za kalupe za tlačni lijev, alate za topli rad kao što su bušilice i kalupi za ekstruziju i izotermno kovanje, šipke za bušenje, drške alata i rashladne ploče. Također se koristi za obloge, opremu za izravnavanje brusnih ploča i termoparove. Molibden je također koristan u nuklearnoj i kemijskoj industriji, industriji stakla i metalizaciji. Radne temperature za legure molibdena u konstrukcijskim primjenama ograničene su na najviše $1650\text{ }^\circ\text{C}$. [4]

4.2 Svojstva molibdena

Molibden kombinira visoko talište s dobrim zadržavanjem čvrstoće pri visokim temperaturama. Isto tako, odlikuje ga visoki specifični modul elastičnosti što ga čini atraktivnim za uporabu na mjestima gdje je potrebna visoka krutost i niska masa. Visoka toplinska vodljivost, niski koeficijent toplinskog rastezanja i niski specifični toplinski kapacitet omogućavaju otpornost na toplinske šokove i umor. Ta svojstva su također bitna i za primjenu u elektronici. [4]

Molibden je stabilan u širokom pojasu kemijskih okruženja te ima dobru električnu vodljivost iako je to svojstvo rijetko kriterij pri samom izboru materijala.

Kristalna rešetka molibdena je prostorno centrirana kubična (BCC) te je njegova prijelazna temperatura žilavosti tipična za materijale s ovom rešetkom. Prijelazna temperatura žilavosti se smanjuje s povećanjem stupnja deformacije materijala. [4]

Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog molibdena dana su u tablicama 5. i 6.

Tablica 5. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog molibdena [4]

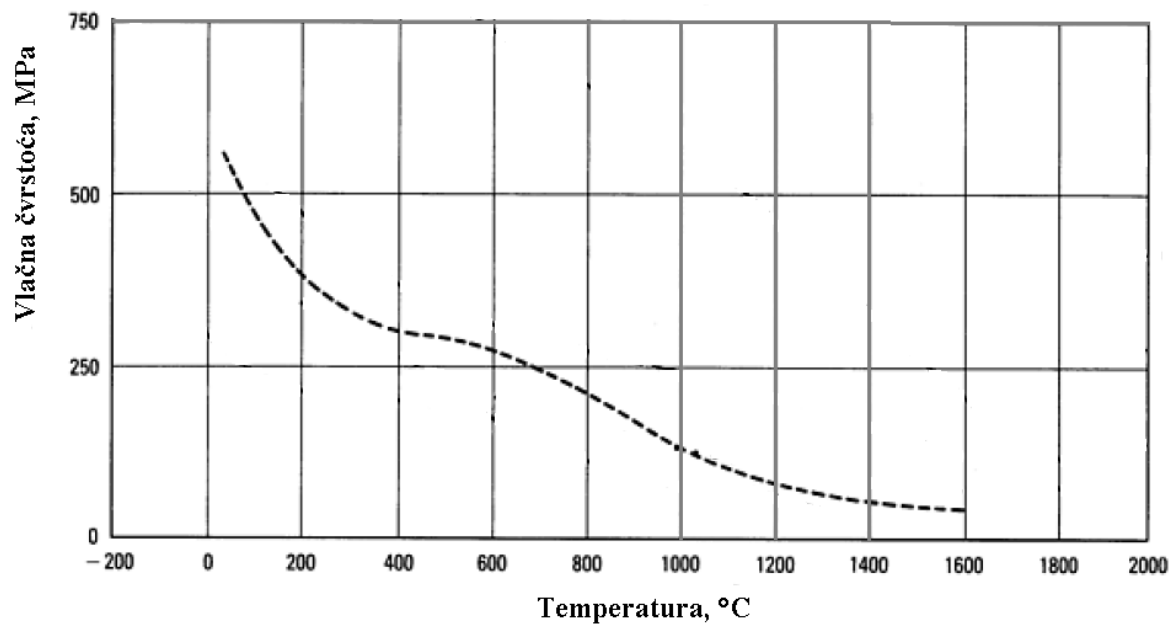
Struktura i atomska svojstva	
Atomski broj	42
Atomska masa	95,94
Gustoća pri 20 °C, g/cm ³	10,22
Kristalna rešetka	BCC
Toplinska svojstva	
Temperatura tališta, °C	2610
Temperatura vrelišta, °C	5560
Tlak pare pri 2500 K, mPa	80
Koeficijent toplinskog rastezanja pri 25 °C, $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$	4,9
Specifični toplinski kapacitet pri 20 °C, kJ/kg·K	0,276
Latentna toplina taljenja, kJ/kg	270
Latentna toplina isparavanja, kJ/kg	5123

Tablica 6. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog molibdena, nastavak [4]

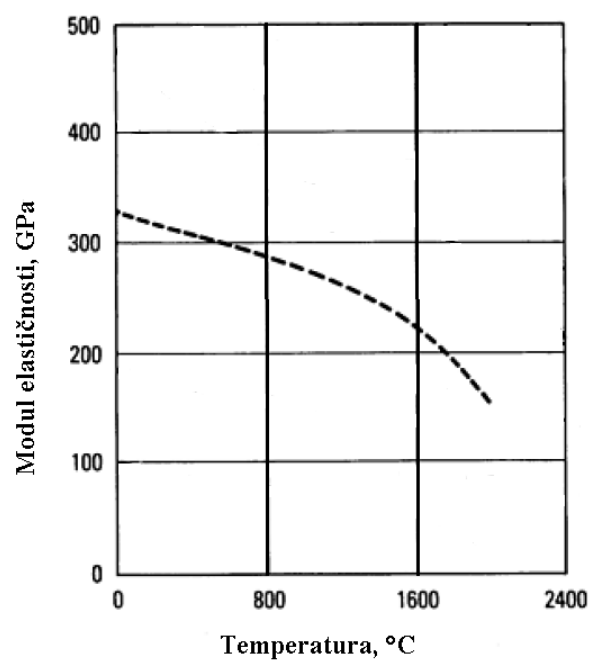
Toplinska vodljivost, W/m·K	
Pri 20 °C	142
Pri 500 °C	123
Električna svojstva	
Električna vodljivost pri 18 °C, %	33,0
Električna otpornost pri 20 °C, nΩ·m	52
Elektrokemijski ekvivalent, mg/C	0,166
Magnetska svojstva	
Magnetska osjetljivost pri 25 °C	$1,17 \times 10^{-8}$
Optička svojstva	
Ukupna emisija pri 1500 °C, %	0,19
Spektralna emisija za $\lambda=650$ nm, %	0,37
Dodatna svojstva	
Poissonov omjer pri 25 °C	0,32
Modul elastičnosti, GPa	324

Molibden ima dobru otpornost prema koroziji uzrokovanoj mineralnim kiselinama bez prisutnost oksidirajućih agensa. Metal je relativno inertan u atmosferama ugljikovog dioksida, amonijaka, vodika i dušika do temperatura oko 1095 °C. Isto tako je relativno inertan u reducirajućim atmosferama koje sadrže sumporovodik. Ima odličnu otpornost na koroziju uzrokovanu parama joda, broma i klora, te dobru otpornost na rastaljene metale kao što su bizmut, litij, magnezij, kalij i natrij. U inertnim atmosferama do 1750 °C ostaje nepromijenjen pod utjecajem vatrostalnih oksida kao što su aluminijev, cirkonijev, berilijev i magnezijev oksid. Molibden podliježe nagrizajućim lužinama. Rastaljeni kositar, aluminij, željezo i kobalt isto tako jako napadaju molibden, kao i rastaljene oksidirajuće soli poput kalijevog nitrata i kalijevog karbonata. [4]

Na Slikama 11. i 12. prikazana je ovisnost vlačne čvrstoće, odnosno modula elastičnosti molibdena u području temperatura do 1600 °C i više.



Slika 11. Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće molibdena [4]



Slika 12. Temperaturna ovisnost modula elastičnosti molibdena [4]

4.3 Legure molibdena

Molibden svoju glavnu primjenu nalazi kao legirni element. Legiranjem čelika ili željeznog lijeva povećava čvrstoću, tvrdoću i otpornost prema koroziji. [17]

4.3.1 Mo-0,5Ti

Mo-0,5Ti je jedna od prvih legura molibdena razvijena u komercijalne svrhe. Kemijski sastav ove legure je sljedeći: 0,01 - 0,04% ugljika, maksimalno 0,01% željeza, maksimalno 0,001% dušika, maksimalno 0,005% nikla, maksimalno 0,003% kisika, maksimalno 0,01 silicija i 0,4 - 0,55 titanija, a ostatak je molibden. U današnje vrijeme sve je više zamjenjuju legure poput Mo-0,5Ti-0,1Zr (TZM) i Mo-1Ti-0,3Zr (TZC). [4]

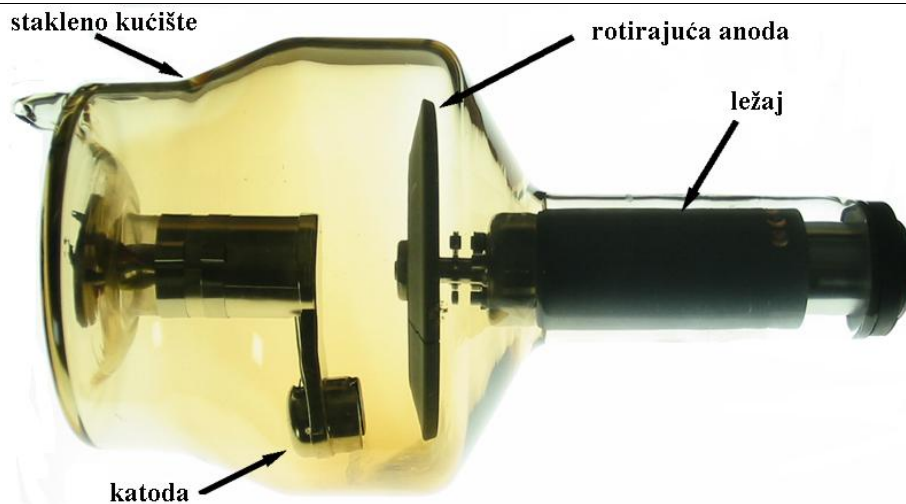
Pri temperaturi od 20 °C Mo-0,5Ti legura posjeduje vlačnu čvrstoću od 895 MPa, konvencionalnu granicu razvlačenja od 825 MPa i modul elastičnosti od 315 GPa. Na visokoj temperaturi 1650 °C, vlačna čvrstoća i konvencionalna granica razvlačenja smanjuju se na 76 MPa odnosno 48 MPa, dok modul elastičnosti pri 1095 °C iznosi 180 GPa. [4]

4.3.2 Mo-0,5Ti-0,1Zr

Mo-0,5Ti-0,1Zr trgovačkog naziva TZM, zapravo je poboljšana verzija originalne Mo-0,5Ti legure koja dodatno sadrži 0,06 - 0,12% cirkonija. [4]

Pri temperaturi od 20 °C posjeduje vlačnu čvrstoću od 965 MPa, konvencionalnu granicu razvlačenja od 860 MPa i modul elastičnosti od 315 GPa. Na visokoj temperaturi 1650 °C, vlačna čvrstoća pada na 83 MPa, konvencionalna granica razvlačenja na 62 MPa, a krutost na pri 1095 °C iznosi 205 GPa. [4]

Glavna primjena ove legure je u toplinskim uređajima, izmjenjivačima topline, nuklearnim reaktorima, za izradu rotirajućih anoda u rendgenskim cijevima (Slika 13.), štitova od radijacije, matrica za ekstruziju i svrdla. [18]



Slika 13. Rendgenska cijev s rotirajućom TZM anodom [18]

4.3.3 Mo-1Ti-0,3Zr

Ova legura se često naziva TZC i nominalnog je kemijskog sastava: 1,25% titanija, 0,3% cirkonija, 0,15% ugljika i ostatak molibden. [4]

TZC legura ima povećanu tvrdoću, otpornost na trošenje i čvrstoću u odnosu na TZM leguru. Na temperaturi od 20 °C vlačna čvrstoća iznosi 995 MPa, a konvencionalna granica razvlačenja 725 MPa, dok pri temperaturi 1315 °C vlačna čvrstoća pada na 415 MPa. [4]

Koristi se za izradu matrica, reznih alata, opreme i komponenata u zrakoplovstvu gdje je bitna visoka čvrstoća i toplinska otpornost. [19]

4.3.4 Molibden-hafnij karbid

Skraćenog naziva MHC je legura molibdena sa hafnijem (0,8 - 1,4% Hf) i ugljikom (0,05 - 0,15% C). Legura ima bolju toplinsku postojanost i otpornost na puzanje od čistog molibdena. [4]

Vlačna čvrstoća iznosi oko 689 MPa, konvencionalna granica razvlačenja 586 MPa te tvrdoća 34 HV. [20]

Koristi se za izradu visokotemperaturnih kalupa za kovanje, raketa, vakuumskih peći i rotirajućih rendgenskih anoda. [20]

4.3.5 Cirkonij-hafnij-molibden

Skraćenog naziva ZHM, poboljšana je MHC legura kemijskog sastava: 0,4 - 0,7% cirkonija, 1,2 - 2,1% hafnija, 0,15 - 0,27% ugljika i ostatak molibden. [4]

Legura ima visoku otpornost na puzanje i koroziju, visoku toplinsku provodljivost i niski koeficijent toplinskog rastezanja te vlačnu čvrstoću veću od MHC legure.

Koristi se za izradu visokotemperaturnih kalupa za kovanje, pri izradi čeličnih ingota i za izostatsko prešanje. [21]

4.3.6 Molibden-renij

Radi se o Mo-leguri koja može sadržati 5 - 47,5% renija. Renij smanjuje prijelaznu temperaturu žilavosti, što poboljšava svojstva legure na sobnoj temperaturi. Isto tako povećava čvrstoću na visokim temperaturama, električnu vodljivost i otpornost na trošenje čime produžuje radni vijek proizvoda. [22]

Koristi se za izradu grijaćih elemenata, termoparova (Slika 14.), kao materijal za oblaganje struktura svemirskih nuklearnih reaktora i strukturni materijal za elektronske cijevi. [22]



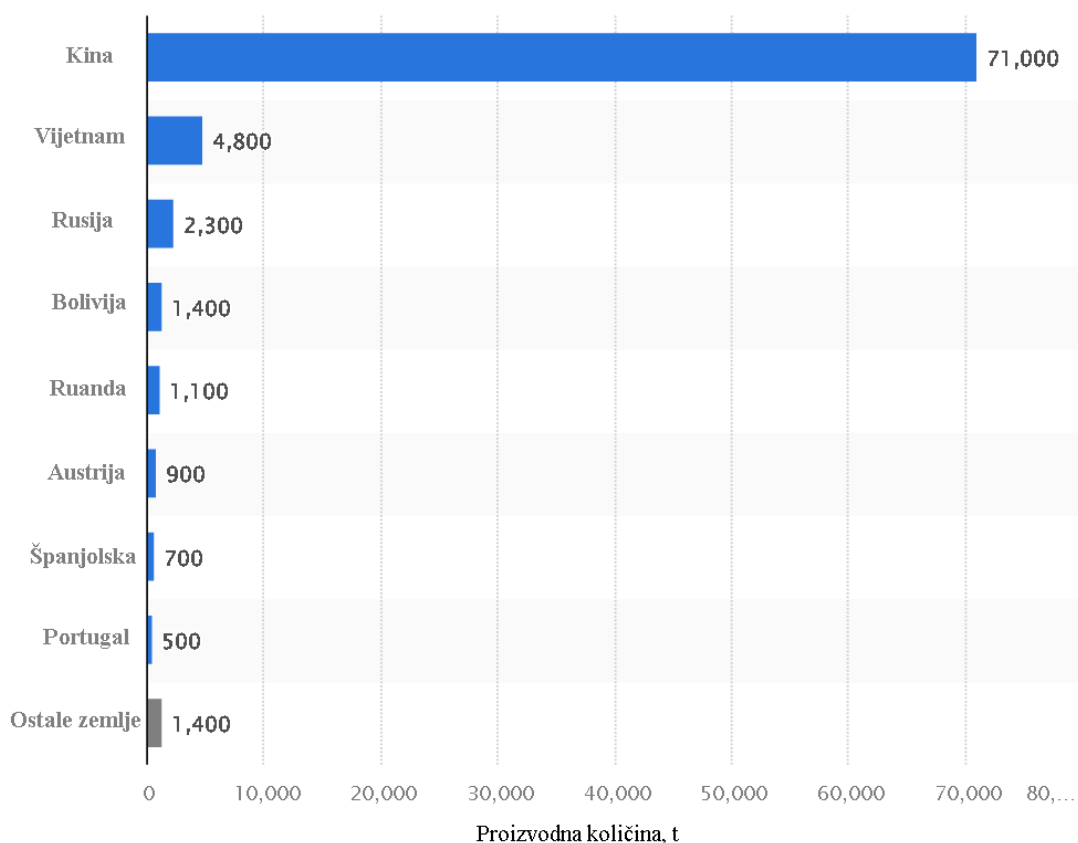
Slika 14. Molibden-renij termopar [23]

5 Volfram

5.1 Dobivanje volframa

Volfram se u prirodi pojavljuje u obliku nekoliko mineralnih ruda. U manjim količinama pojavljuje se kao stolzit (PbWO_4) i volfram disulfid (WS_2). U većim količinama, koje su i glavni izvor za industrijsku uporabu, pojavljuje se kao šelit ili kalcijev volframat (CaWO_4) te kao volframit [$(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$], kruti spoj minerala ferberita (FeWO_4) i hibnerita (MnWO_4). [24]

Države s najvećom proizvodnjom volframa u 2022. godini prikazane su na Slici 15.



Slika 15. Proizvodnja volframa po državama [25]

U daljnjoj obradi koncentrat rude šelita razgrađuje se u klorovodičnoj kiselini uz prisutnost natrijevog nitrata kao agensa za oksidaciju. Nakon 12 sati dobiva se mješavina koja sadrži volframovu kiselinu u krutoj fazi. Volframova kiselina se zatim otapa u amonijevom

hidroksidu, pri čemu se uklanjaju nečistoće. Otopina se zatim filtrira i isparuje, a kao rezultat dobiva se amonijev paratangstat $[(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, koji se dalje zagrijava do temperature raspadanja čime se dobiva volframov oksid koji se na kraju zagrijava u vodikovoj atmosferi kako bi se proizveo čisti volframov prah. [26]

Volfram iz volframita se dobiva tako da se samljevene čestice rude tretiraju alkalnim otopinama u svrhu dobivanja volframovog oksida koji se, kao i kod šelita, zagrijava u vodikom bogatoj atmosferi da bi nastao čisti volframov prah. [27]

Glavni oblici konsolidacije volframa su sinteriranje krute faze popraćeno kovanjem, sinteriranjem u tekućoj fazi i kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (CVD). Volfram i njegove legure mogu se proizvoditi još i VAC ili EBM postupkom, ali te metode nisu od velikog komercijalnog interesa, pošto povećana čistoća i malo poboljšanje mehaničkih i fizikalnih svojstava ne opravdavaju znatno veće troškove i izazove koji se susreću kod taljenja volframa. [4]

65% ukupne potrošnje volframa otpada na volframov karbid. Ovaj se karbid kombinira s kobaltom kao vezivom u proizvodnji tvrdih metala koji se koriste za izradu različitih alata za obradu kamena i metala. Volfram i njegove legure dominiraju tržištem u primjenama za koje je potreban materijal visoke gustoće, kao što su penetratori kinetičkom energijom, protuutezi, zamašnjaci i regulatori. Ostale primjene uključuju zaštitu od zračenja i detektore rendgenskih zraka. U obliku žice, volfram se koristi za rasvjetu, elektroničke uređaje i termoparove. Kemikalije s volframom čine približno 3% ukupne potrošnje i koriste se za organske boje, katalizatore, katodne cijevi i rendgenske ekrane. Visoka temperatura taljenja volframa čini ga izrazito prikladnim za konstrukcijske primjene pri vrlo visokim temperaturama. Volfram se rabi i pri nižim temperaturama za primjene koje zahtijevaju visoku krutost i gustoću ili sposobnost zaštite od zračenja. [4]

5.2 Svojstva volframa

Volfram ima najveću temperaturu tališta od svih metala i jedan je od najgušćih s gustoćom od $19,26 \text{ g/cm}^3$. Isto tako, ima vrlo visok modul elastičnosti i jedini je elastično izotropan metal. Volfram se javlja u dva kristalna oblika: α i β . Prvi ima kubičnu prostorno centriranu (BCC) strukturu i stabilniji je oblik. Struktura β faze naziva se A15 kubična; metastabilana je, ali

može koegzistirati s α fazom u okolišnim uvjetima zbog neravnotežne sinteze ili stabilizacije nečistoćama. Visoko talište i niski tlak para volframa, zajedno s mogućnošću oblikovanja u tanke žice bili su glavni razlozi za njegovu početnu komercijalnu uporabu kao žarnu nit. No u današnje vrijeme volfram sve više dolazi do izražaja u primjenama gdje su bitna njegova visoka gustoća, čvrstoća i modul elastičnosti. [4]

Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog volframa dana su u tablicama 7. i 8.

Tablica 7. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog volframa [4]

Struktura i atomska svojstva	
Atomski broj	74
Atomska masa	183,35
Gustoća pri 20 °C, g/cm ³	19,25
Kristalna rešetka α faza	BCC
Kristalna rešetka β faza	A15 kubična
Toplinska svojstva	
Temperatura tališta, °C	3410
Temperatura vrelišta, °C	5700
Tlak pare pri 2500 K, mPa	0,0093
Koeficijent toplinskog rastezanja pri 25 °C, $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$	4,6
Specifični toplinski kapacitet pri 20 °C, kJ/kg·K	0,138
Latentna toplina taljenja, kJ/kg	220
Latentna toplina isparavanja, kJ/kg	4680
Toplinska vodljivost, W/m·K	
Pri 20 °C	155
Pri 500 °C	130

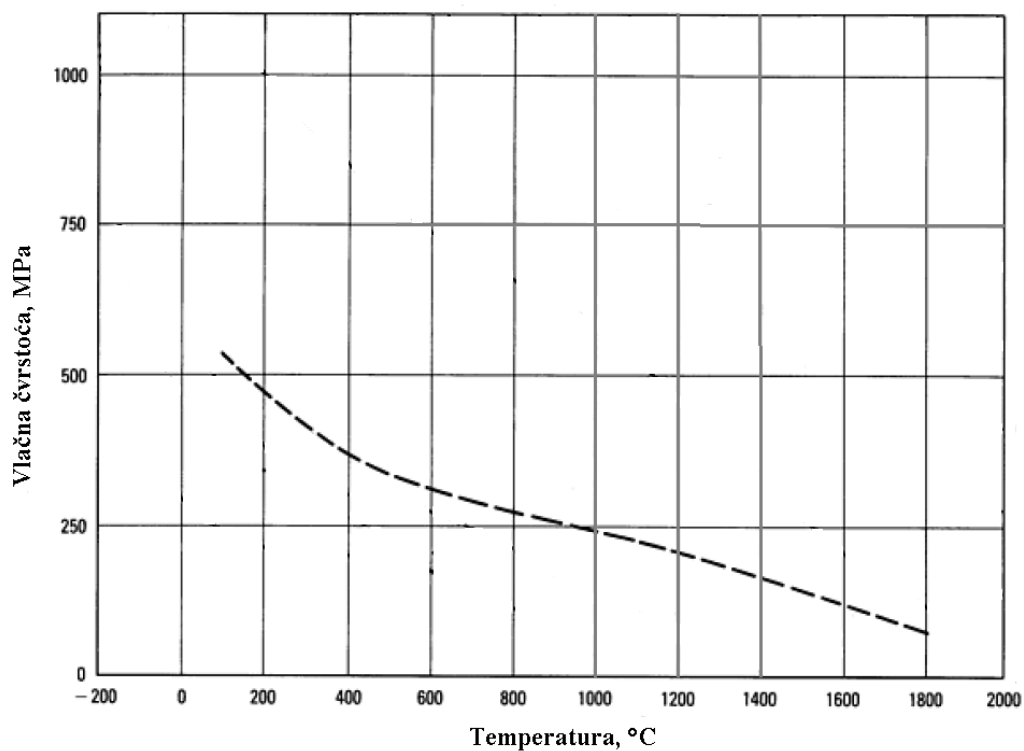
Tablica 8. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog volframa, nastavak [4]

Električna svojstva	
Električna vodljivost pri 18 °C, %	30,0
Električna otpornost pri 20 °C, nΩ·m	53
Elektrokemijski ekvivalent, mg/C	0,318
Magnetska svojstva	
Magnetska osjetljivost pri 25 °C	$1,17 \times 10^{-8}$
Optička svojstva	
Ukupna emisija pri 1500 °C, %	0,23
Spektralna emisija za $\lambda=650$ nm, %	0,43
Dodatna svojstva	
Poissonov omjer pri 25 °C	0,28
Modul elastičnosti, GPa	400
Prijelazna temperatura žilavosti, °C	-23

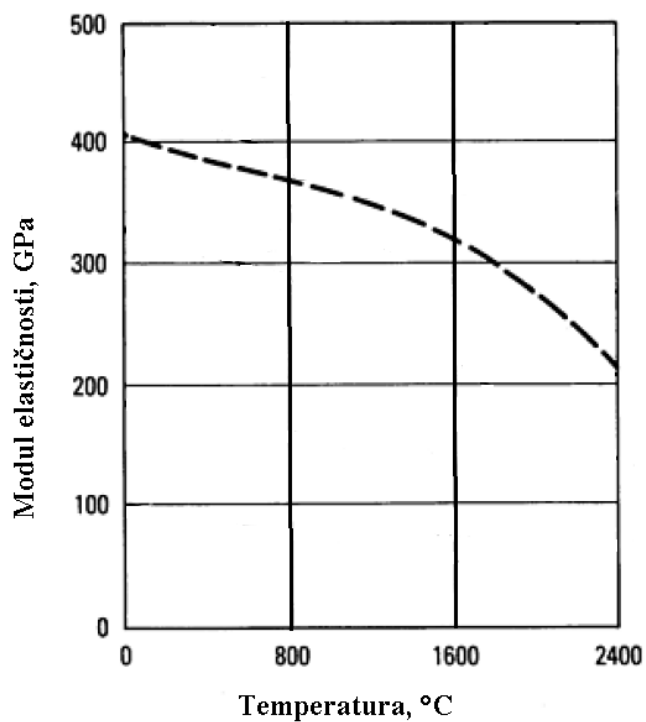
Pri sobnoj temperaturi volfram je uglavnom otporan prema većini kemikalija, no može se otopiti u mješavini dušične i fluorovodične kiseline.

Pri povišenim temperaturama postaje više sklon agresivnom djelovanju kiselina tako da na 250 °C jako reagira u kontaktu s fosfornom kiselinom i klorom. Na 500 °C počinje oksidirati, dok na 1000 °C reagira s plinovima kao što su vodena para, jod, brom i ugljični monoksid. Iznad 1000 °C počinje stvarati spojeve s raznim metalima. [4]

Na Slikama 16. i 17. prikazana je ovisnost vlačne čvrstoće, odnosno modula elastičnosti s obzirom na temperaturu.



Slika 16. Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće volframa [4]



Slika 17. Temperaturna ovisnost modula elastičnosti volframa [4]

5.3 Legure volframa

Volfram je vrlo važan legirni dodatak alatnim čelicima jer povećava tvrdoću, toplinsku postojanost i otpornost na trošenje. Ponajviše se koristi za izradu brzoreznih čelika (HSS) jer omogućava zadržavanja visoke tvrdoće na povišenim temperaturama. [28]

5.3.1 Volfram-molibden

Dodavanje molibdena volframu smanjuje njegovu tvrdoću proporcionalno Mo-udjelu. Jednako tako dodavanje molibdena smanjuje temperaturu tališta volframa, što omogućava lakšu preradu taljenjem, no radi toga ima i nižu maksimalnu radnu temperaturu. W-Mo legure ima manju gustoću od čistog volframa, što je korisno svojstvo za primjenu u zrakoplovnoj industriji. Jedno od glavnih mjesta primjene ove legure je za izradu vratila za rad u korozivnom okolišu, jer osim dobre otpornosti na koroziju tu je i vrlo dobru otpornost na trošenje. [4]

5.3.2 Volfram-renij

Dodavanje renija volframu povećava njegovu vlačnu čvrstoću, no legiranje s manje od 5% renija može izazvati smanjenje tvrdoće. Uz to, renij povećava duktilnost i temperaturu rekristalizacije te smanjuje prijelaznu temperaturu žilavosti čistog volframa. [4]

Područja primjene ove legure su termoparovi za mjerenje visokih temperatura, dijelovi sistema potisnika i rotirajuće anode za rendgenske cijevi. [4]

5.3.3 Volfram-torijev dioksid

Dodavanjem torijevog dioksida (ThO_2) povećava se toplinska postojanost i otpornost na puzanje čistog volframa. [4]

Volfram s torijevim dioksidom koristi se kao strukturni materijal za rad na visokim temperaturama, a glavna uporaba je za žarne niti u žaruljama. [4]

5.3.4 Volfram-nikal-željezo

Volfram-nikal-željezo legura, poznata kao i ferro-volfram-nikal legura, je legura na bazi volframa (90 - 98% W), a ostatak čine nikal i željezo, obično u omjeru 7:3 ili 1:1. Legura se odlikuje mogućnošću postizanja velike gustoće sinteriranjem, dobrom čvrstoćom i oblikovljivošću. Uz to ima i dobru toplinsku i električnu provodljivost te odličnu sposobnost upijanja gama i rendgenskih zraka, 30 - 40% veću nego olovo. Zbog prisutnosti željeza posjeduje magnetska svojstva. Gustoća legure kreće se između 16,5 i 18,75 g/cm³ dok je vlačna čvrstoća u rasponu 700 - 1000 MPa. [29]

Koristi se za izradu protuutega za razne uređaje, žiroskopskih rotora, sustava za navođenje, prigušnih uređaja u zrakoplovstvu te za izradu dijelova za zaštitu od radijacije. [29]

5.3.5 Volfram-nikal-bakar

Ova je legura srodna volfram-nikal-željezo leguri. Glavne razlike su manja vlačna čvrstoća, 500 - 700 MPa i nemagnetičnost. Legura volfram-nikal-bakar odličan je vodič električne struje, lako se obrađuje strojnom obradom, ima odličnu toplinsku stabilnost i može štititi od radijacije jednako dobro kao i druge volframove legure. Najveća prednost ove legure je njena nemagnetičnost koja omogućava uporabu na mjestima gdje bi legura sa željezom stvarala magnetske smetnje. [30]

Koristi se u izradi alata i uređaja za onkologiju, štitova električnih senzora, komponenata sustava za navođenje te u vojnoj industriji. [30]

5.3.6 Volframov karbid

Volframov karbid nije prava legura, nego je bliže kemijskom spoju karakterističnom za keramike. Dobiva se procesom sinteriranja u kojemu se čađa dodaje prahu volframa te se oblikuje u vrlo tvrd i krhak karbid. To je jedan od najvažnijih spojeva volframa na koji odlazi 65% ukupne potrošnje volframa. Dva do tri puta je krući i gušći od većine čelika, te je trenutno jedan od najčvršćih inženjerskih materijala. Teško se obrađuje i deformira kovanjem i strojnom obradom, ali jednom izrađen, ima veliku otpornost na trošenje, eroziju i koroziju kao i na velike temperaturne promjene. Traje gotovo sto puta dulje u odnosu na čelik te je po tvrdoći blizu dijamantu. Visoka tvrdoća WC alata omogućuje rezanje gotovo svih materijala.

Glavna mjesta uporabe volframovog karbida su izrada alata za obradu odvajanjem čestica (Slika 18.), municije, opreme za rudarstvo i kirurške opreme. [30]



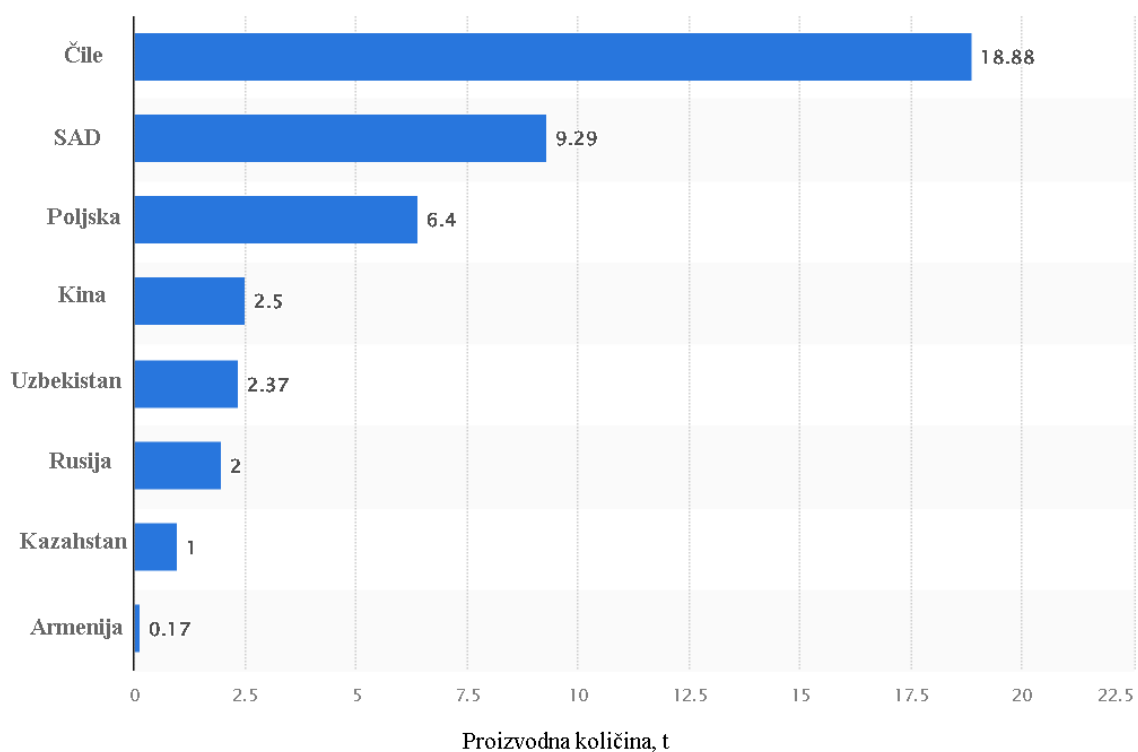
Slika 18. Rezni alati od volfram karbida [31]

6 Renij

6.1 Dobivanje renija

Renij, jedan od najrjeđih elemenata u Zemljinoj kori, ne pojavljuje se ni kao samostalan element niti je većinski sadržan u nekom mineralu, već ga se nalazi u manjim količinama u rudnim sirovinama drugih metala. Većina današnjih zaliha renija dolazi iz porfirnih naslaga molibdenita. [32]

Države s najvećom proizvodnjom renija u 2022. godini prikazane su na Slici 19.



Slika 19. Proizvodnja renija po državama [33]

Renij se ekstrahira u obliku renijeveg heptoksida (Re_2O_7) koji je dio dimnih plinova prilikom obrade molibdenita. Crni metalni prah se ekstrahira iz dimnih plinova tako što se ispire vodom kako bi se oksid otopio te se zatim otopina reducira vodikom kako bi se dobio čisti elementarni renij. [32,34]

Glavni proces za daljnje pročišćavanje renija je EBM, ali koristi se i CVD postupak kao alternativna metoda prerade. [4]

Glavni proizvod renija su platina-renij reformirajući katalizatori i čine oko 85% ukupne potrošnje renija. Renijevi katalizatori iznimno su otporni na trovanje dušikom, sumporom i fosforom. Koriste se za hidrogenaciju finih kemikalija, reformiranje i disproporcioniranje alkena, uključujući povećanje oktanskog broja u proizvodnji bezolovnih naftnih proizvoda. Renij se također koristi u proizvodnji grijaćih elemenata, rendgenskih cijevi i detektora zračenja te metalnih premaza. Renijeve mlaznice, obložene indijem, koriste se za satelitsku orijentaciju u svemiru. Renij je legirajući element za ojačavanje superlegura, a u legurama na bazi volframa i molibdena izrazito povećava duktilnost pri sobnoj temperaturi. Renij u obliku filameta koristi se u masenim spektrografima zbog svoje visoke električne otpornosti i niskog tlaka pare pri visokim temperaturama. Legure renija i molibdena pokazuju supravodljiva svojstva na 10 K. Termoparovi izrađeni od renija i volframa koriste se za mjerenje temperatura do 2200 °C, a renijeva žarna nit rabi se u jakim fotografskim bljeskalicama. [4,35]

Uporaba renija u zrakoplovstvu ograničena je visokom gustoćom, dok su njegove male zalihe i visoka cijena ograničavajući faktor u velikom broju primjena. Dodatak od samo 3% renija žici volframa udvostručuje cijenu. [4]

6.2 Svojstva renija

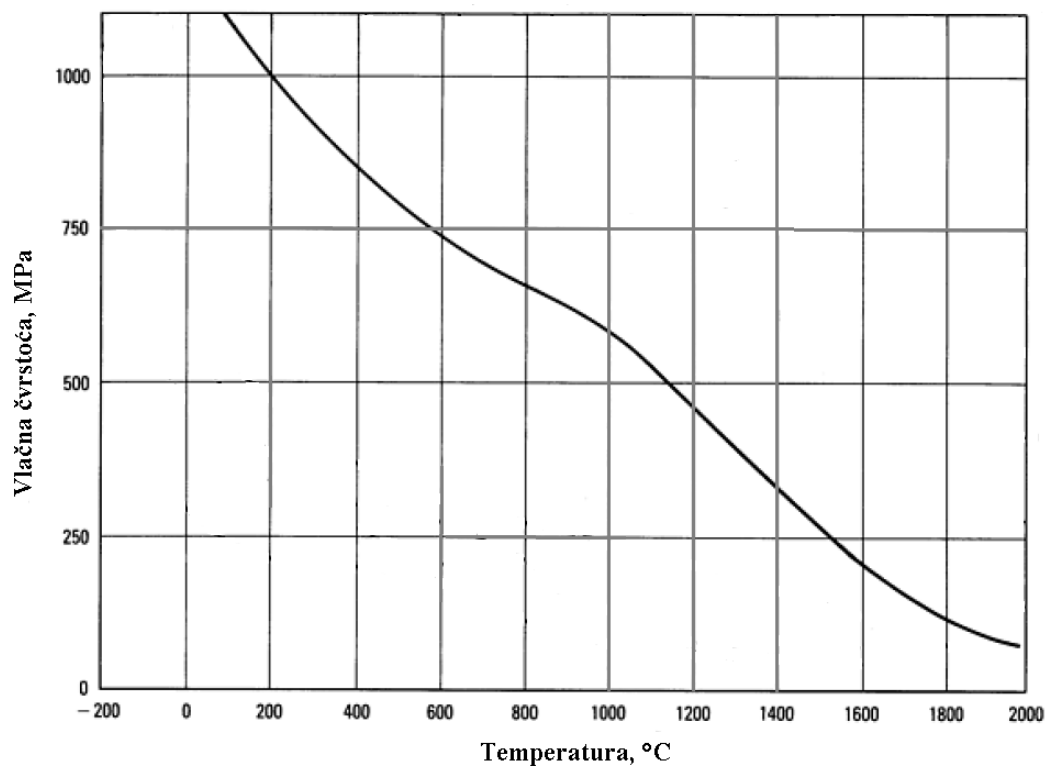
Renij se razlikuje od ostalih metala visokog tališta po tome što ima gusto slagano heksagonsku (HCP) kristalnu rešetku te nema prijelaznu temperaturu žilavosti, nego zadržava svoju duktilnost od niskih temperatura do visokih. Isto tako ima i najveći modul elastičnosti od svih metala visokog tališta. Od sobne temperature do 725 °C modul elastičnosti mu se smanjuje za samo otprilike 20%. To osigurava odličnu mehaničku stabilnost i krutost elemenata od renija, što omogućava izradu tankostijenih konstrukcija. Njegova visoka temperatura rekristalizacije osigurava dobru otpornost na puzanje, najbolju od svih metala ove skupine. Postojan je na nagle promjene temperature odnosno toplinske šokove. [4]

Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog renija dana su u tablici 9.

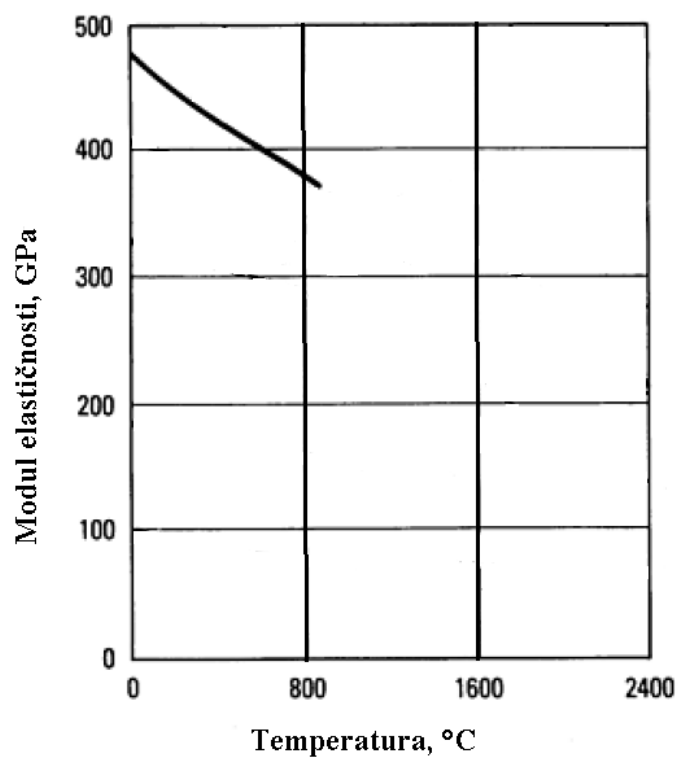
Tablica 9. Mehanička, fizikalna i druga svojstva čistog renija [4]

Struktura i atomska svojstva	
Atomski broj	75
Atomska masa	186,31
Gustoća pri 20 °C, g/cm ³	21,04
Kristalna rešetka	HCP
Toplinska svojstva	
Temperatura tališta, °C	3180
Temperatura vrelišta, °C	5760
Tlak pare pri 2500 K, mPa	0,17
Koeficijent toplinskog rastezanja pri 25 °C, μm/m·K	6,7
Specifični toplinski kapacitet, pri 20 °C, kJ/kg·K	0,138
Latentna toplina taljenja, kJ/kg	177
Latentna toplina isparavanja, kJ/kg	3415
Toplinska vodljivost pri 20 °C, W/m·K	71
Električna svojstva	
Električna provodljivost pri 18 °C, %	8,1
Električna otpornost pri 20 °C, nΩ·m	193
Elektrokemijski ekvivalent, mg/C	0,276
Magnetska svojstva	
Magnetska osjetljivost pri 25 °C	0,37×10 ⁻⁶
Dodatna svojstva	
Poissonov omjer pri 25 °C	0,49
Modul elastičnosti, GPa	469

Temperaturna promjena vlačne čvrstoće, odnosno modula elastičnosti renija prikazana je na Slikama 20. i 21.



Slika 20., Temperaturna ovisnost vlačne čvrstoće renija [4]



Slika 21. Temperaturna ovisnost modula elastičnosti renija [4]

Renij jako oksidira na temperaturama iznad 600 °C. Do oksidacije dolazi zbog formiranja renijeva heptoksida koji ima temperaturu tališta na 297 °C i temperaturu vrelišta na 363 °C. Bijela oksidna para koja nastaje je neotrovna. Za sprječavanje oksidacije na povišenim temperaturama trenutno se koristi prevlaka iridija. [4]

Poput drugih metala visokog tališta, otporan je na koroziju u kontaktu s rastaljenim litijem te je otporan na rastaljeni kositar, cink, srebro, bakar i aluminij. Ima dobru otpornost prema sumpornoj i klorovodičnoj kiselini, ali se otapa u dušičnoj kiselini. [4]

6.3 Legure renija

U usporedbi s ostalim metalima visokog tališta na razvoju renijevih legura relativno se malo radi zbog raspoloživih malih količina ovog metala. Zato svoju glavnu primjenu, osim za izradu platina-renij katalizatora, nalazi kao legirni element što je omogućilo razvoj suvremenih superlegura. Prisutnost renija kao legirnog elementa dovodi do takozvanog "renij efekta" kojim se istovremeno se povećava čvrstoća, plastičnost, otpornost na puzanje i zavarljivost, snižava prijelazna temperatura žilavosti kovanih proizvoda i smanjuje rekristalizacijska krhkost. Legiranje s više od 5% renija doprinosi povećanju tvrdoće legure. [4]

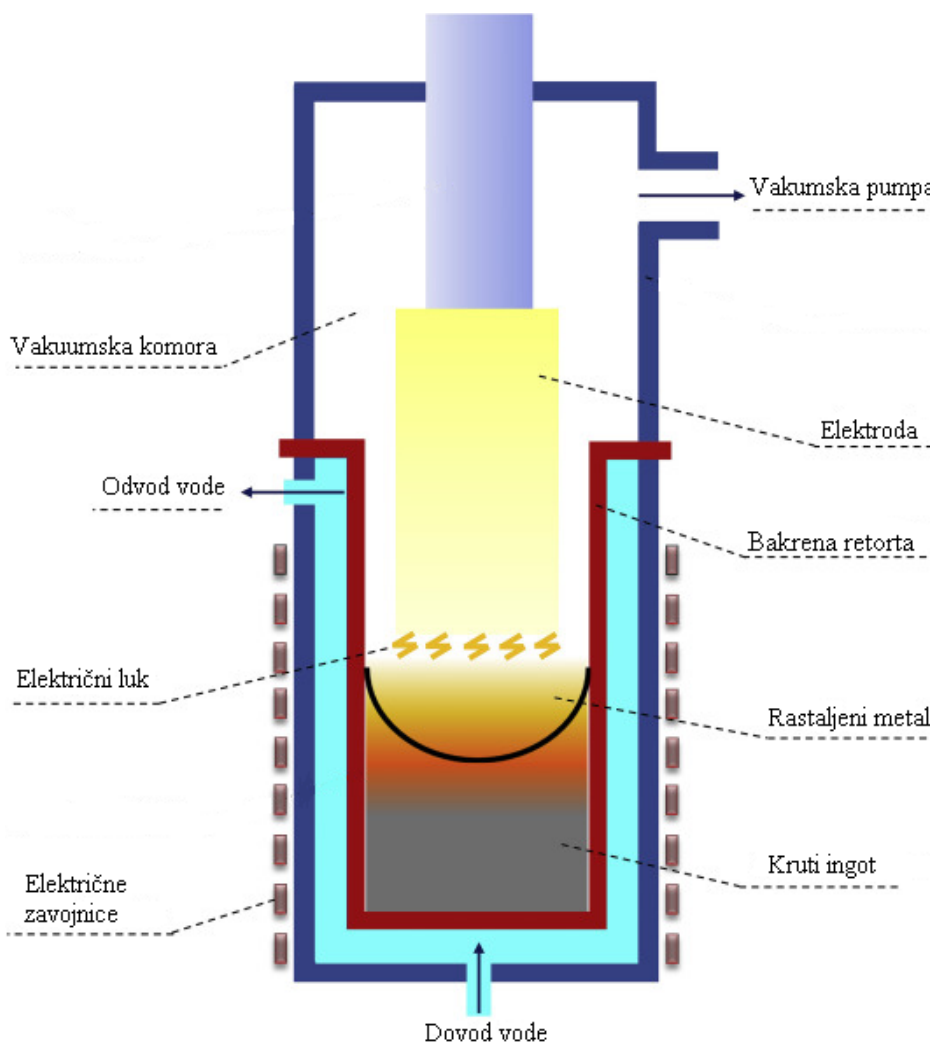
Glavne legure renija su volfram-renij, molibden-renij, kobalt-renij, željezo-renij i nikal-renij. Koriste se za izradu termoparova, grijaćih elemenata, dijelova mlaznih motora i lopatica plinskih turbina. [4]

7 Tehnološki postupci obrade

7.1 Taljenje i lijevanje električnim lukom u vakuumu

VAR (engl. *Vacuum Arc Remelting*) je tehnologija taljenja metala električnim lukom u vakuumu.

Odabrani metal stavlja se u retortu u vakuumskoj komori. Između anode i katode pušta se struja visoke amperaže i niske voltaže, čime se stvara električni luk koji tali metal. Na retortu može biti spojen i kalup, uglavnom napravljen od bakra i hlađen vodom, čime postupak postaje VAC (engl. *Vacuum Arc Casting*). Ovim procesom proizvode se ingoti spremni za daljnju obradu. Komora za VAR/VAC tehnologiju prikazana je na Slici 22. [36]



Slika 22. Komora za VAR/VAC tehnologiju [37]

Glavna karakteristika ovog procesa je mogućnost proizvodnje vrlo čistih metala s izrazito malim udjelom nečistoća čime se povećava homogenost materijala i postižu ujednačenija svojstva te poboljšava duktilnost. [38]

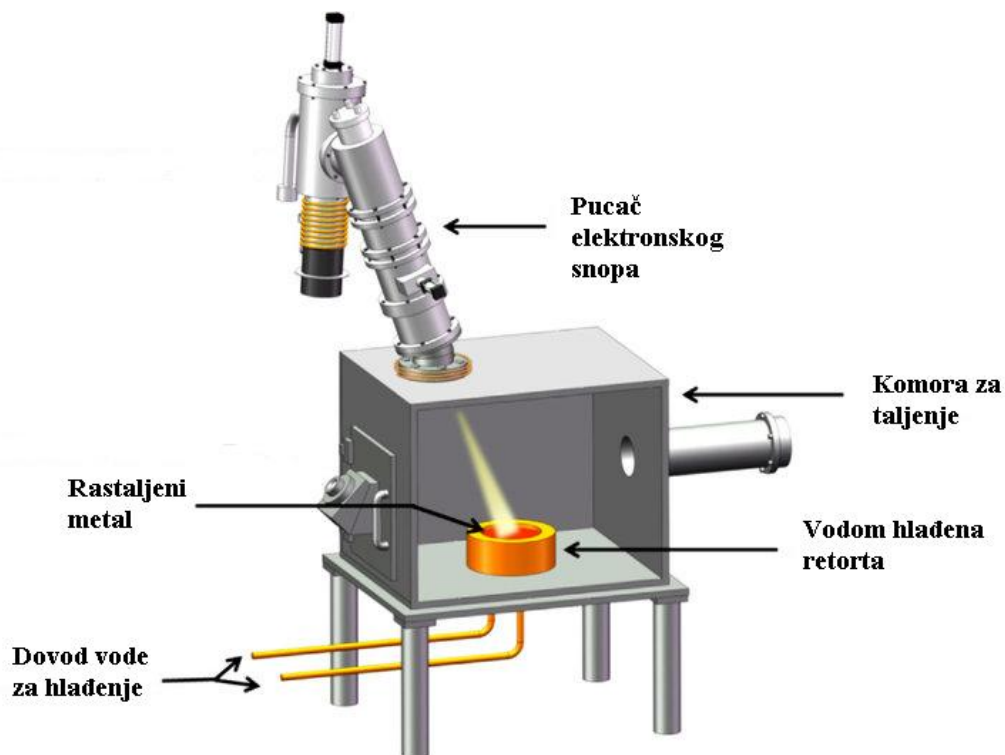
7.2 Taljenje snopom elektrona

Taljenje snopom elektrona (EBM) je postupak obrade metala visokog tališta s istom svrhom kao i VAR/VAC, za dobivanje ingota i profila koji se koriste u daljnjoj preradi.

Proces taljenja odvija se u vakuumiranoj komori, izvor ispaljuje snop elektrona koji svoju kinetičku energiju pri sudaru s metalom pretvaraju u toplinu te tale metal u bakrenoj retorti.

Proces uklanja nečistoće, kao što su oksidi i nitridi, te poboljšava svojstva metalne sirovine.

Komora za taljenje elektronskim snopom prikazana je na Slici 23. [39]

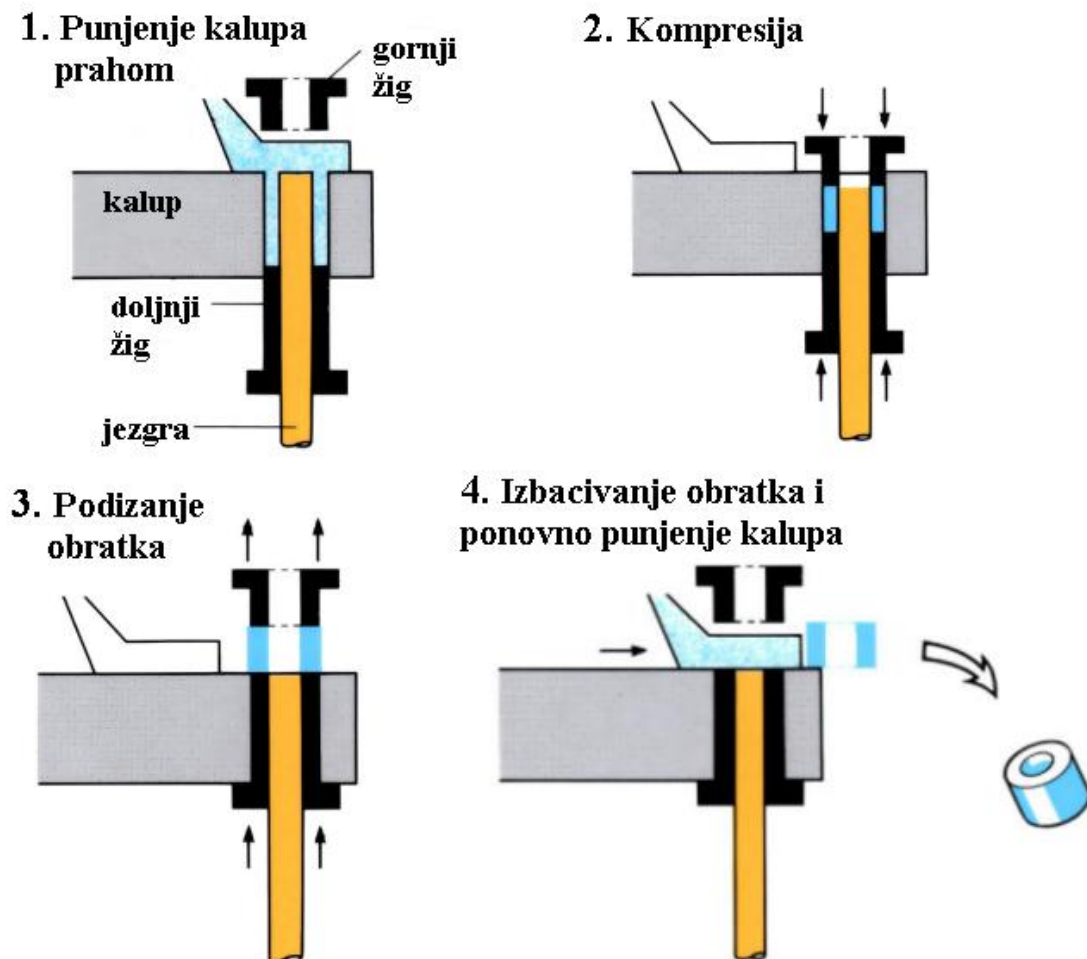


Slika 23. Komora za taljenje snopom elektrona [40]

7.3 Hladno prešanje

Hladno prešanje jedan je od postupaka kompaktiranja dijelova u praškastoj metalurgiji. Metalni prah pomiješan s vezivnim sredstvom preša se visokim tlakom pomoću jednog ili dva žiga. Kod hladnog prešanja, sila uprešavanja djeluje samo po jednoj osi za razliku od hladnog izostatskog prešanja gdje sila djeluje jednako iz svih smjerova. Hladnim prešanjem dobiva se zeleni obradak koji se mora naknadno sinterirati. Sinteriranje je proces u kojemu se zeleni obradak od metalnog praha zagrijava na temperaturu malo nižu od tališta glavnog konstituenta kako bi se mehaničke veze između čestica praha transformirale u kemijske i time postigla konačna struktura i zadovoljavajuća čvrstoća otpreska. [41,42]

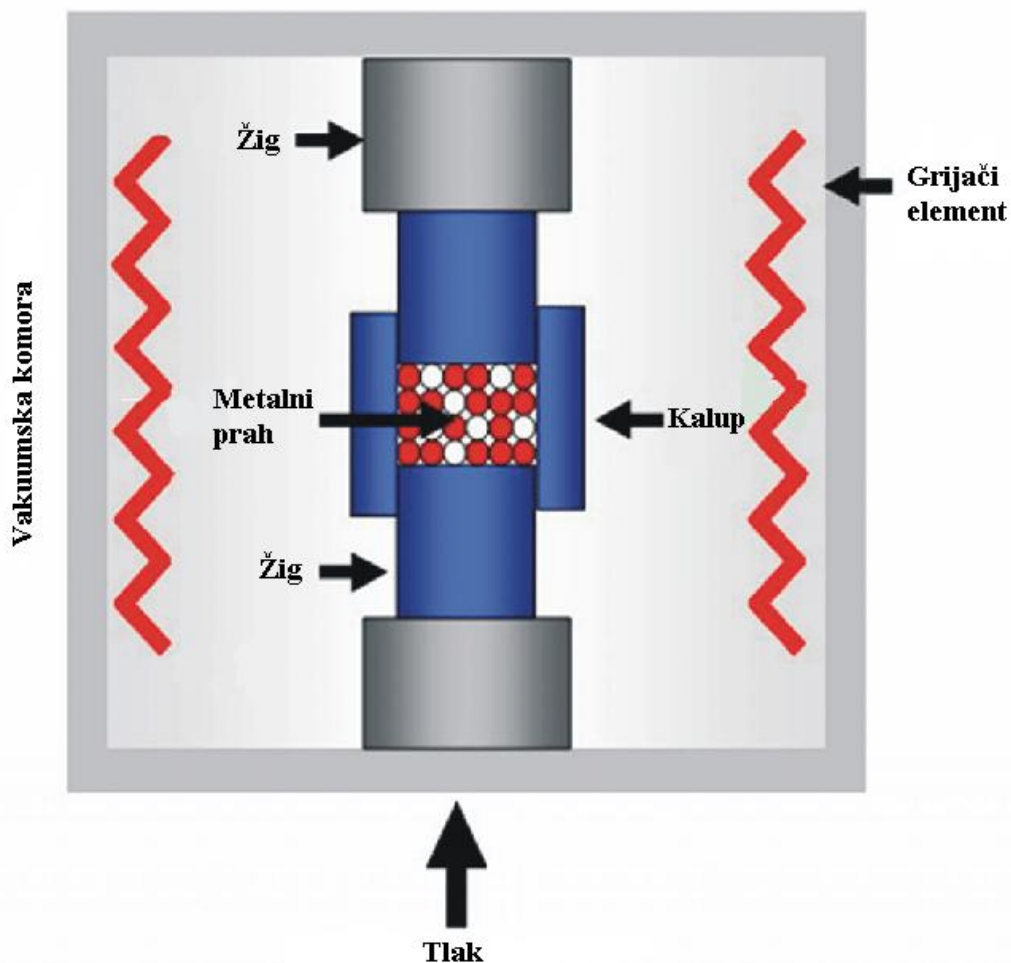
Postupak hladnog prešanja prikazan je na Slici 26.



Slika 24. Postupak hladnog prešanja [41]

7.4 Vruće prešanje

Vruće prešanje je proces izrade dijelova metalurgijom praha sličan hladnom prešanju. Kalup se puni metalnim prahom te se kompaktira žigovima. Istovjetno hladnom prešanju i ovdje sila djeluje duž jedne osi, ali se prešanje odvija u zagrijanoj komori tako da je moguće istovremeno prešanje i sinteriranje čime se eliminira potrebu za naknadnim pečenjem. Rezultat je otpresak veće gustoće nego onaj dobiven hladnim prešanjem. Komora za vruće prešanje prikazana je na Slici 27. [42]



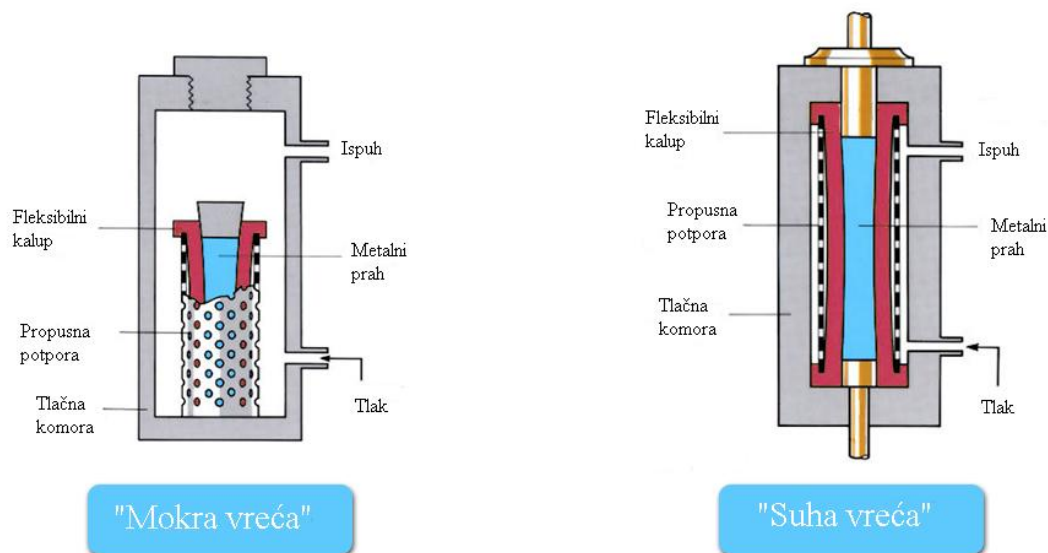
Slika 25. Komora za vruće prešanje [43]

7.5 Hladno izostatsko prešanje

Hladno izostatsko prešanje (CIP) je metoda oblikovanja dijelova metalurgijom praha. Temelji se na Pascalovom zakonu koji govori da se pritisak primijenjen u zatvorenom fluidu prenosi kroz fluid jednako, bez ikakve promjene u njegovoj jačini.

Hladno izostatsko prešanje podrazumijeva punjenje elastomernog kalupa metalnim prahom. Na kalup se zatim vrši hidraulički pritisak čime se metalni prah kompaktira u zeleni izradak koji se naknado mora sinterirati.

Dvije glavne vrste hladnog izostatskog prešanja su tehnologija "mokre vreće" i tehnologija "suhe vreće". Kod tehnologije "mokre vreće" kalup se puni izvan komore za stlačivanje te se naknado u nju stavlja, dok je kod tehnologije "suhe vreće" kalup pričvršćen za komoru te se u njoj i puni. Postupci hladnog izostatskog prešanja prikazani su na Slici 24. [44]

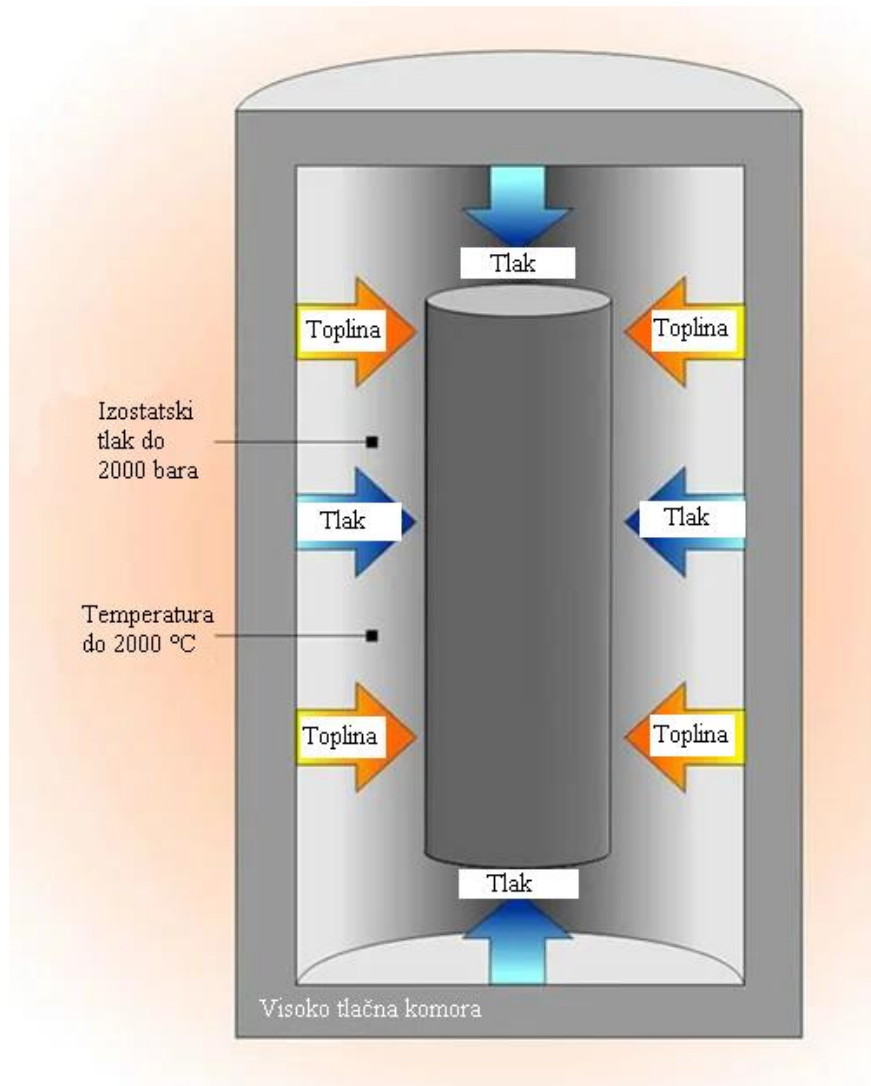


Slika 26. Komore za hladno izostatsko prešanje [44]

Dijelovi proizvedeni hladnim izostatskim prešanjem imaju izotropniju gustoću nego hladno prešani otpresci, što je povoljnije za daljnju obradu i postizanje ujednačenije čvrstoće kao i poboljšane otpornosti prema koroziji.

7.6 Vruće izostatsko prešanje

Vruće izostatsko prešanje (HIP) je metoda oblikovanja dijelova u metalurgiji praha srodna CIP-u. Temelji se na istom Pascalovom zakonu. Glavna razlika, u odnosu na CIP proces, je to što se ovdje izostatski pritisak vrši inertnim plinom, uglavnom argonom, te se proces odvija pri povišenoj temperaturi koja je ispod temperature tališta samog metala. Shematski prikaz postupka vrućeg izostatskog prešanja prikazan je na Slici 25. [45]

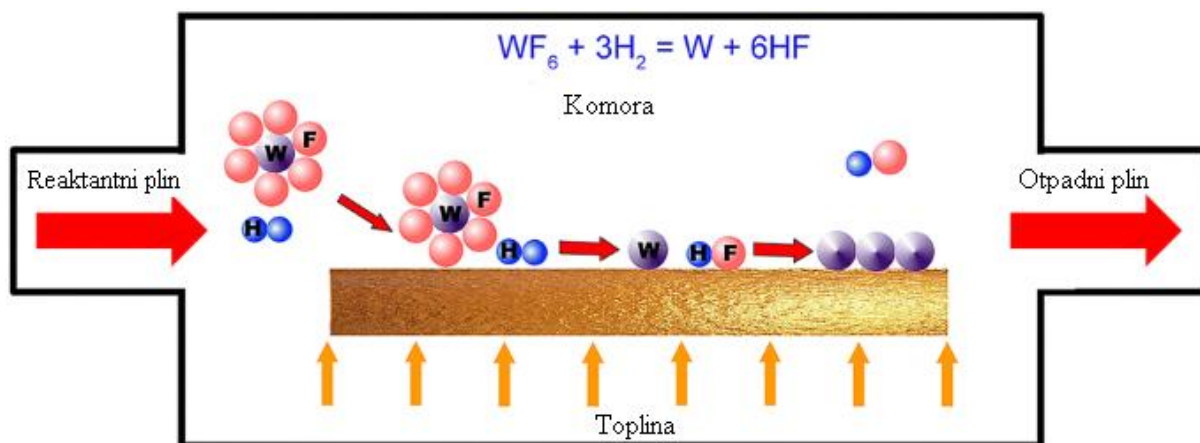


Slika 27. Prikaz vrućeg izostatskog prešanja [45]

HIP je nešto složeniji proces od CIP-a, ali zato nudi bolju uniformnost, manje defekata i poboljšana mehanička svojstva.

7.7 Kemijsko prevlačenje u parnoj fazi

Kemijsko prevlačenje u parnoj fazi (CVD) je proces koji se sastoji od unosa željenog elementa u obliku reaktivnog plina u zagrijanu komoru u kojoj se nalazi supstrat. Unosom plina dolazi do kemijske reakcije te se formira površinski sloj unesenog metala na osnovnom materijalu. Supstrat ima oblik konačnog proizvoda te se nakon postignute željene debljine sloja dobiva gotov proizvod. Shematski prikaz CVD postupka prevlačenja prikazan je na Slici 28. [46]



Slika 28. CVD proces [46]

Ovaj proces se uglavnom koristi za prevlačenje dijelova volframom, a u nekim slučajevima i ostalim metalima visokog tališta.

8 ZAKLJUČAK

U ovome radu obrađeni su postupci dobivanja metala visokog tališta iz rude, njihovo rafiniranje, postupci obrade, svojstva i područja primjene ovih metala i njihovih legura. Uz napredovanje tehnologije i samog čovječanstva, mijenja se potreba za materijalima. Razvoj metala visokog tališta predstavlja bitnu granu znanosti o materijalima koja ima dubok i širok utjecaj na različite industrijske grane (zrakoplovstvo, nuklearna i svemirska tehnika) zahvaljujući izvanrednim svojstvima poput visoke čvrstoće, otpornosti na koroziju i trošenje, te mogućnosti rada na visokim temperaturama. Niobij se često koristi u supravodljivim magnetima, elektroničkim komponentama i legurama poboljšane čvrstoće. Tantal je poznat po svojoj inertnosti i rabi se u proizvodnji elektroničkih uređaja, posebno kondenzatora. Volfram je najtvrdi od ovih metala i ima najveću gustoću, što ga čini idealnim za rezne alate i legure otporne na visoke temperature kao i za utege za izjednačavanje masa. Molibden je ključni sastojak legura visoke čvrstoće i otpornosti na koroziju te se koristi u proizvodnji čelika. Renij je rijedak metal koji se koristi u termonuklearnim reaktorima, električnim grijačima i katalizatorima. Iako su ovi metali nezamjenjivi u mnogim industrijskim sektorima, njihova ograničena raspoloživost i visoki troškovi proizvodnje predstavljaju izazov za širu uporabu. Stoga je istraživanje novih tehnologija za ekonomičniju proizvodnju i recikliranje ovih metala ključno za održavanje njihove uloge u suvremenom društvu.

LITERATURA

- [1] [Niobium processing | History, Ores, Mining, & Extraction | Britannica](#). (pristupljeno 6.2.2024.)
- [2] [Niobium mine production worldwide by country 2022 | Statista](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [3] [NIOBIJ, Nb - Spojevi, dobivanje i uporaba - Periodni Sustav Elemenata \(pbf.hr\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [4] Lambert, J.B., Refractory Metals and Alloys, ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 1997.
- [5] [Application of Niobium in the Steel Industry | Refractory Metals and Alloys](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [6] [Niobium and niobium 1 zirconium for High Pressure Sodium HPS discharge lamps](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [7] [Sodium | Elements | RSC Education](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [8] [H.C. Starck's C-103 niobium alloy designed for parts with high strength at high temperatures - ASM International](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [9] [Tantalum | Rare Earth Element, Uses in Electronics & Alloys | Britannica](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [10] [Tantalum: global production by country 2022 | Statista](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [11] [Tantalum - Wikipedia](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [12] [Tantalum–tungsten alloys - Wikipedia](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [13] [Ta-7.5W Wire Professional Manufacturer: Western Alloys \(tantalum-niobium.com\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [14] [Molybdenum | Uses in Steel Alloys & Superalloys | Britannica](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [15] [Molybdenum mine production by country 2022 | Statista](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [16] [Molybdenum - Wikipedia](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [17] [Uses of Molybdenum in the Steel Industry | Refractory Metals and Alloys](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [18] [When To Use TZM Alloy Instead of Pure Molybdenum - Rembar Co.](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [19] [Understanding the Distinction Between TZM and TZC Alloys – Refractory Molybdenum \(molybdenum42.com\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)

- [20] [MHC1785 Molybdenum Hafnium Carbon Alloy \(MHC Alloy\) | Refractory Metals and Alloys](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [21] [ZHM1783 Zirconium Hafnium Molybdenum Alloy \(ZHM Alloy\) | Refractory Metals and Alloys](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [22] [Applications of Molybdenum Rhenium Alloys | Refractory Metals and Alloys](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [23] [Molybdenum Rhenium Alloy Thermocouple Supplier | Stanford Advanced Materials \(samaterials.com\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [24] [Tungsten | Uses, Properties, & Facts | Britannica](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [25] [Tungsten: production worldwide by country 2022 | Statista](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [26] [Tungsten - Wikipedia](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [27] [Questions and Answers - How do you separate tungsten from its ore? \(jlab.org\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [28] [Tungsten Alloying: Enhancing Steel's Performance \(refractorymetal.org\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [29] [What are the characteristics of tungsten-nickel-iron alloy? \(nanotrunk.com\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [30] [Types of Tungsten Alloys – Properties and Uses \(thomasnet.com\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [31] [Tungsten Carbide Tools / Offset End – Cutting Tools \[ISO 5, DIN 4977\] | TecTools \(teccarbidetools.com\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [32] [Rhenium | Chemical Element, Alloying Agent | Britannica](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [33] [Rhenium global production volume by country | Statista](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [34] [Rhenium - Wikipedia](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [35] [Rhenium: Properties, Production, and Applications - Matmatch](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [36] [What Is The Principle Of Vacuum Arc Melting? - Kintek Solution \(kindle-tech.com\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [37] Cui, J., Li, B., Liu, Z., Qi, F., Xu, J., Zhang, J., Comparative Investigation on Ingot Evolution and Product Quality Under Different Arc Distributions During Vacuum Arc Remelting Process, Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18, 3991-4006.
- [38] [Varzene Metal Effects and Benefits of Vacuum Arc Remelting VAR Process V Magazine](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [39] [Electron Beam Melting: Part One :: Total Materia Article](#) (pristupljeno 6.2.2024.)

-
- [40] Zhuang, X., Tan, Y., Zhao, L., Microsegregation of a New Ni-Co-based Superalloy Prepared Through Electron Beam Smelting and its Homogenization Treatment, *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3), 5422-5430.
- [41] [Cold Pressing and Sintering of Powders | OpenLearn - Open University](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [42] [Hot Pressing vs. Cold Pressing of Metal Powders: What's the Difference? | PM Distributors Pty Ltd](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [43] Moustafa, S., Daoush, W., Ibrahim, A., Neubauer, E., Hot Forging and Hot Pressing of AlSi Powder Compared to Conventional Powder Metallurgy Route, *Materials Sciences and Application*, 2011, 2, 1127-1133.
- [44] [An Introduction to Cold Isostatic Pressing \(CIP\) \(sputtertargets.net\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [45] [HIPing - What Is It and What are The Advantages for Engineering Ceramics? \(azom.com\)](#) (pristupljeno 6.2.2024.)
- [46] [Chemical Vapor Deposition - an overview | ScienceDirect Topics](#) (pristupljeno 6.2.2024.)