Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala

Butorac, Ena

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:231:833172

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the University of Rijeka University Studies, Centers and Services - RICENT Repository

zir.nsk.hr

UNIRI DIGITALNA KNJIŽNICA

Image not found or type unknown

SVEUČILIŠTE U RIJECI

Studij politehnike

Sveučilišni diplomski studij politehnike i informatike

Ena Butorac

Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala

Diplomski rad

Mentor: Doc. dr. sc. Mateja Šnajdar Musa

Rijeka, srpanj 2021

UNIVERSITY OF RIJEKA

Study of Polytechnics

Graduate study of Polytechnics and Informatics

Ena Butorac

Influence of binder content on structure and properties of nanostructured hard metals

Master's thesis

Mentor: Doc. dr. sc. Mateja Šnajdar Musa

Rijeka, july 2021.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
Studij politehnike
Rijeka, 23.03.2021.

Zadatak za diplomski rad

Pristupnik: Ena Butorac

Naziv završnog rada: Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala

Naziv završnog rada na eng. jeziku: Influence of binder content on structure and properties of nanostructured hardmetals

Sadržaj zadatka:
Napraviti pregled literature i opisati sustave nanostrukturiranih tvrdih metala, njihovih svojstava, različitih kemijskih sastava i strukture. Dati kratki pregled metoda njihove proizvodnje i područja primjene. Analizom dostupnih podataka utvrditi u kojoj mjeri i na koji način različiti tipovi veziva korištenih pri proizvodnji tvrdometalnih materijala utječu na njihova tribološka, fizikalna, mehanička i eksploatacijska svojstva

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

Mentor: Doc. dr.sc. Mateja Šnajdar Musa

(potpis mentora)

Voditelj za završne radove

Zadatak preuzet:

Ena Butorac

(potpis pristupnika)

Sadržaj

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
SAŽETAK VI
SUMMARY VII
1. UVOD 1
1.1 Nanostrukturirani tvrdi metali 1
2. POVIJEST TVRDIH METALA 2
2.1 Kemijski sastav tvrdih metala 3
2.2 Mikrostruktura tvrdih metala 5
2.3 Svojstva tvrdih metala 8
3. SUSTAVI NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA 11
3.1 WC-Co sustav 11
3.2 Volfram karbid 12
3.2 Kobalt 13
4. SVOJSTVA WC-Co NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA 15
4.1 Mehanička svojstva WC-Co tvrdih metala 15
4.1.1 Tvrdoća 15
4.1.2 Žilavost 16
4.1.3 Otpornost na trošenje 16
4.1.4 Savojna čvrstoća 17
4.1.5 Vlačna čvrstoća 17
4.1.6 Tlačna čvrstoća 17
4.1.7 Youngov modul elastičnosti, smični modul i Poisson-ov koeficijent 18
4.2 Toplinska svojstva 19
4.2.1 Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja 19
4.2.2 Toplinska vodljivost i specifični toplinski kapacitet 20
4.3 Električna i magnetska svojstva WC-Co tvrdih metala 20
4.3.1 Električni otpor i električna vodljivost 20
4.4 Magnetska svojstva 20
3.4.1. Magnetska permeabilnost 20
4.5 Korozijska postojanost WC-Co tvrdih metala 20

5. VEZIVA U NANOSTRUKTURIRANIM TVRDIM METALIMA 23
5.1 Razlozi istraživanja veziva 23
5.2 Vrste alternativnih veziva 24
5.2.1 Fe-Ni-Co veziva 24
5.2.2 WC-Fe sustavi 24
5.2.4 WC-Ni sustavi 25
5.2.5 WC-Fe-Ni sustavi 27
5.2.6 WC-Fe-Ni-Co sustavi 28
5.2.7 Fe-Mn veziva 32
5.2.8 Fe-Cu veziva 33
5.2.9 Veziva od nehrđajućeg čelika 34
5.2.10 Precipitacijski očvrsnuta veziva 35
5.2.11 Legure visoke entropije 35
5.2.12 Fe-Al veziva 36
5.2.13 Ni-Al veziva 37
5.2.14 Keramička veziva 38
5.2.15 Karbidi bez veziva 40
5.2.16 Primjena alternativnih veziva 40
6. METODIČKI DIO DIPLOMSKOG RADA 42
6.1 Opis razloga za obradu sadržaja zastupljenih u diplomskom radu 42
6.2 Reducirani izvedbeni nastavni program 43
6.3 Opisni dio vezan za metodičku obradu sadržaja integriranog u nastavni program 46
6.4 Priprema za nastavu 47
7. ZAKLJUČAK 63
8. LITERATURA 64

POPIS SLIKA

Slika 1.1 Mikrostruktura nanostrukturiranog tvrdog metala WC – Co 1
Slika 2.1 Naslovnica brošure o komercijalnom tvrdom metalu WIDIA 2
Slika 2.2 Dvofazna mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [6] 6
Slika 2.3 Podjela tvrdih metala prema veličini zrna karbidne faze [3] 6
Slika 2.4 Povezanost udjela veziva i veličine zrna karbidne faze s dobivenim svojstvima tvrdih metala [6] 8
Slika 2.5 Utjecaj temperature primjene na tvrdoću tvrdih metala [7] 9
Slika 2.6 Usporedba mehaničkih svojstava tvrdih metala s materijalima slične primjene [6] 9
Slika 3.1 Pseudobinarni dijagram stanja WC-Co sustava [3] 11
Slika 3.2 Heksagonalna kristalna rešetka W-C [10] 12
Slika 3.3 Fazni dijagram W-C [11] 13
Slika 3.4 Modifikacije kristalne rešetke kobalta: a)HCP rešetka, b) FCC rešetka [6] 14
Slika 4.1 Tvrdoća kao funkcija %Co ovisno o veličini WC zrna [15] 15
Slika 4.2 Lomna žilavost u funkciji udjela Co i veličine WC zrna [15] 16
Slika 4.3 Otpornost na trošnje u funkciji udjela Co i veličine WC zrna [15] 17
Slika 4.4 Tlačna čvrstoća tvrdog metala u usporedbi s drugim materijalima [48] 18
Slika 4.5 Modul elastičnosti i Poisson-ov koeficijent u ovisnosti o udjelu Co [15] 19
Slika 4.6 Ovisnost koeficijenta linearnog toplinskog rastezanja o udjelu materijala matrice [15] 19
Slika 4.7 Brzine korozije različitih razreda tvrdih metala u ovisnosti o pH vrijednosti medija [13] 21
Slika 4.8 Promjena gustoće struje jcorr ovisno o udjelu Co [16] 22
Slika 5.1 Usporedba mikrostruktura tvrdih metala s različitim vezivima [6] 24
Slika 5.2 Usporedba faznih dijagrama WC-Co i WC-Fe [27] 25
Slika 5.3 Usporedba faznih dijagrama WC-Co i WC-Ni [27] 25
Slika 5.4 Utjecaj Si dodatka u WC-Ni tvrdim metalima [28] 26
Slika 5.5 Fe-Ni-W-C dijagrami za različiti udio veziva [27] 27
Slika 5.6 Ovisnost mehaničkih svojstava WC-Fe-Ni sustava o omjeru Fe:Ni [29] 28
Slika 5.7 Mehanička svojstva tvrdih metala u ovisnosti o udjelu i vrsti veziva [24] 29
Slika 5.8 Usporedba tvrdoće nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [30] 31
Slika 5.9 Usporedba savojne čvrstoće nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [30] 31
Slika 5.10 Usporedba lomne žilavosti nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [30] 31
Slika 5.11 Rezultati ispitivanja tvrdoće WC-Fe-Mn tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i masenom udjelu dodatka ugljika [34] 32
Slika 5.12 Rezultati ispitivanja lomne žilavosti WC-Fe-Mn tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i masenom udjelu dodatka ugljika [34] 33
Slika 5.13 Savojna čvrstoća WC-Fe-Cu sustava za različiti maseni udio Cu [35] 34
Slika 5.14 Tvrdoća WC-Fe-Cu sustava za različiti maseni udio Cu [35] 34
Slika 5.15 Usporedba mehaničkih svojstava WC-AISI304 i WC-Co [36] 35
Slika 5.16 SEM prikaz mikrostrukture WC-γ-HEA tvrdog metala [6] 36
Slika 5.17 Usporedba lomne žilavosti i tvrdoće WC-Fe-Al i WC-Co [38] 37
Slika 5.18 Ovisnost mehaničkih svojstava WC-Fe-Ni-Al sustava o temperaturi sinteriranja [40] 38
Slika 5.19 Ovisnost tvrdoće o masenom udjelu Ni3Al u vezivu [39] 38
Slika 5.20 Ovisnost mehaničkih svojstava WC- Al2O3 tvrdih metala o volumnom udjelu veziva [41] 39

Slika 5.21 Vrijednosti tvrdoće WC-MgO tvrdih metala za različite temperature sinteriranja [42].....39

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Popis karbida u tvrdim metalima s pripadajućim svojstvima [1] 3
Tablica 2.2 Primjer ovisnosti fizikalnih i mehaničkih svojstava tvrdih metala o kemijskom 4
Tablica 2.3 Utjecaj masenog udjela kobalta na svojstva WC-Co tvrdih metala [5] 5
Tablica 2.4 Primjena tvrdih metala prema veličini karbidne faze [3] 7
Tablica 2.5 Popis svojstava WC-Co tvrdog metala 10
Tablica 5.1 Usporedba mehaničkih svojstava WC-Co i WC-Fe-Mn tvrdih metala [34] 32
Tablica 5.2 Vrijednosti tvrdoće i lomne žilavosti WC-ZrO2 tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i udjelu veziva [43] 40

SAŽETAK

Budući razvoj tvrdih metala teži ka sve većoj upotrebi nano čestičnih prahova. Primjenjujući sofisticirane postupke konsolidacije postižu se značajna poboljšanja triboloških, toplinskih i mehaničkih svojstava tvrdometalnih alata koja su u radu opisana.

Veziva u nanostrukturiranim tvrdim metalima su nužna kako bi se stvorila tekuća faza tijekom procesa sinteriranja. Najčešće korišteni vezivni materijal je kobalt (Co) čije su prednosti i nedostaci navedeni kroz rad. Također, kroz rad je analiziran i utjecaj vezivnog materijala Co koji ostvaruje najbolja mehanička svojstva u nanostrukturiranim tvrdim metalima, no sve su češća istraživanja uporabe ostalih alternativnih veziva. Stoga, analizom dostupnih podataka navedeni su razlozi reduciranja udjela kobalta ili njegovog potpunog uklanjanja iz nanostrukturiranih tvrdih metala te različite vrste veziva i njihov utjecaj na tribološka, toplinska i mehanička svojstava tvrdometalnih alata.

Ključne riječi: nanostrukturirani tvrdi metal, tvrdi metal, veziva, kobalt,

SUMMARY

The future development of hard metals tends towards the increasing use of nanoparticle powders. Applying sophisticated consolidation procedures, significant improvements are achieved in the tribological, thermal and mechanical properties of carbide tools which are described in this paper.

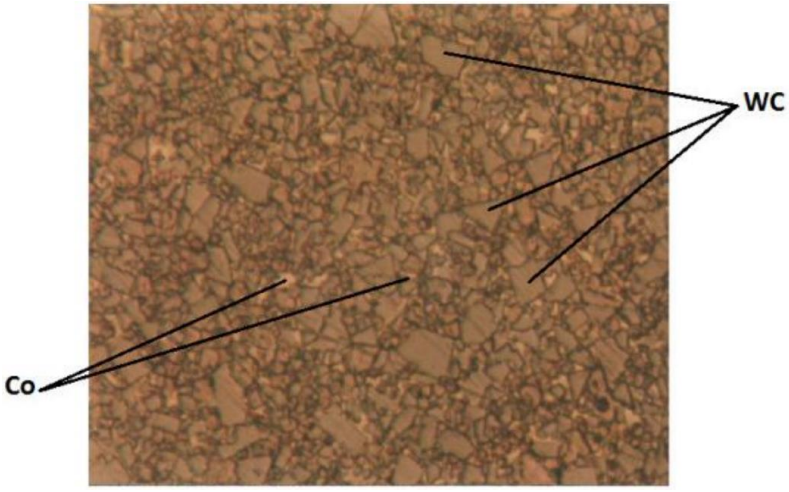
Binders in nanostructured hard metals are necessary to create a liquid phase during the sintering process. The most used binder material is cobalt (Co) whose advantages and disadvantages are listed throughout the paper. Also, the paper analyzes the influence of the binder material Co, which achieves the best mechanical characteristics in nanostructured hard metals, but there are more and more research on the use of other alternative binders. Therefore, the analysis of available data states the reasons for reducing the proportion of cobalt or its complete removal from nanostructured hard metals and different types of binders and their impact on the tribological, thermal and mechanical properties of hard metal tools.

Key words: nanostructured hardmetal, hard metals, binders,

1. UVOD

1.1 Nanostrukturirani tvrdi metali

Razvoj nanostrukturiranih tvrdih metala potaknula je velika primjena prahova sve manje veličine zrna, od ultrafinih 0,2 - 0,5 μm i nano prahova većih od 0,2 μm. Razvitak tvrdih metala stremi ka uporabi nano prahova kroz sofisticirane postupke konsolidacije kojima se postiže značajno poboljšanje triboloških, toplinskih i mehaničkih svojstava tvrdometalnih alata. Nanostrukturirane tvrde metale odlikuje visoka lomna žilavost i tvrdoća, homogena sitnozrnata struktura s veličinom zrna volfram karbida dWC < 200 nm i dimenzijska stabilnost pri visokim temperaturama. Homogenu mikrostrukturu koju karakterizira visoka čvrstoća, tvrdoća te otpornost na trošenje ostvaruje se primjenom prahova čija veličina zrna pripada nano području tj. < 0,2 μm. Primjenom navedene mikrostrukture osigurava se uporaba reznog alata pri većim brzinama rezanja kao i njegov duži vijek trajanja te manje tolerancije. Prahovi čija zrna pripadaju nano području imaju značajnu površinsku energiju, stoga teže gomilanju i adsorpciji tvari tj. na svoju graničnu površinu vezuju molekule plina i otopljene tvari iz otopina. Takvi učinci pojavljuju se kod prahova prije obrade i prilikom kompaktiranja materijala. Na slici 1.1 prikazana je mikrostruktura tvrdog WC – Co-metala dobivenog kompaktiranjem wolfram karbidnog praha i kobalta kao veziva.



Slika 1.1 Mikrostruktura nanostrukturiranog tvrdog metala WC – Co

2. POVIJEST TVRDIH METALA

Francuski znanstvenik Henri Moissan kreirao je prvi sintetizirani spoj načinjen od volframova karbida (WC). Podjela prvih spojeva bila je na WC s izravnim raspadanjem na 2776 °C te na W2C tališta od 1750 °C. Otpornost na trošenje te visoka tvrdoća navedenih spojeva bile su glavne karakteristike spoja za pokušaj kreiranja alata za izvlačenje. Nedostatak tih spojeva je bila ograničena žilavost što je iznimno otežavalo izradu alata. Kako bi se uklonio problem niske žilavosti te poboljšalo povezivanje WC u kruto tijelo neophodno je bilo pronaći adekvatan metal koji bi imao funkciju veziva između čestica.

Metal koji bi imao funkciju veziva između čestica morao je ispunjavati određene preduvjete kao niska temperatura tališta, mala razlika u kemijskom afinitetu metala naspram čestica karbida, zadovoljavajuća duktilnost te smanjena sposobnost legiranja sa karbidima. Potaknuti Coolidgeovim postupkom poboljšanja duktilnosti volframa, grupa znanstvenika na čelu s Franzom Skaupyjem, pokušala je riješiti ovaj problem dodavanjem željeznog praha. Na taj način su nastali prvi laboratorijski tvrdi metali.

Godine 1923. izrađen je prvi alat od tvrdog metala kada je njemački matematičar i logičar Karl Schröter sinterirao prvotno kompaktiranu mješavinu WC sa kobaltom, niklom te željezom u svojstvu veziva. Taj postupak je patentiran 1927. godine od strane tvrtke „Krupp“ te je materijal s dodatkom od 6% Co i WC bazom komercijaliziran pod imenom „WIDIA“. Naslovnica brošure o WIDIA-i iz 1927. s proljetnog sajma u Leipzigu prikazana je na Slici 2.1. Kuglica od tvrdog metala “WIDIA” korištena je u svrhu mjerenja tvrdoće prema Brinellu. Kod Brinellove metode u materijal koje se ispituje, utiskuje se zakaljena čelična kuglica ili kuglica od tvrdog metala “WIDIA”. Kuglica se pritišće određenom silom, a u materijalu nastaje otisak

Slika 2.1 Naslovnica brošure o komercijalnom tvrdom metalu WIDIA

Implementacijom raznih vrsta karbida i njihovih mješavina nastavljao se daljnji napredak tvrdih metala. Slijedom toga su molibdenovi (Mo_2C), niobijevi (NbC), tantalovi (TaC) i titanovi (TiC) karbidi u mješavini sa WC karbidima formirali nove vrste tvrdih metala sa drugačijim mehaničkim svojstvima i mikrostrukturom.

1960.-ih postupcima inženjerstva površina započelo se poboljšavanje otpornosti na trošenje te poboljšavanje mehaničkih svojstava tvrdih metala. Izniman napredak se postigao apliciranjem prevlaka od aluminijevog oksida (Al_2O_3), titanovog karbonitrida (TiCN), titanovog karbida (TiC), titanovog nitrida (TiN) što je dovelo do povećanja otpornosti na abraziju koja je od osobite važnosti za alatne primjene tvrdih metala. Moderna istraživanja u području tvrdih metala obuhvaćaju upotrebu alternativnih veziva te nanostrukturiranih prahova.

2.1 Kemijski sastav tvrdih metala

Veziva i karbidi čine glavni tj. osnovni sastav tvrdih metala. Kao što je ranije navedeno, prva komercijalna kombinacija karbida i veziva WIDIA sastoji se od WC i 6% Co veziva. U raznim znanstvenim istraživanjima koristile su se druge vrste karbida od kojih su neke implementirane u industrijsku proizvodnju tvrdih metala. Popis karbida i njihovih svojstava dan je u tablici 2.1 [1].

Tablica 2.1 Popis karbida u tvrdim metalima s pripadajućim svojstvima [1]

Karbid	**Kristalna struktura**	**Parametar rešetke, nm**	**Talište, °C**	**Maseni udio ugljika, wt. %**	**Mikrotvrdoća, HV0,05**	**Teorijska gustoća, g/cm^3**	**Modul elastičnosti, GPa**	**Koeficijent toplinskog produljenja, 10^{-6} K^{-1}**
WC	heksagonska	α 0,291 γ 0,284	2800 *	6,13	2200 1300	15,7	696	5,2 7,3
TiC	FCC	0,433	3100	20,05	3000	4,94	451	7,7
ZrC	FCC	0,470	3400	11,64	2700	6,56	348	6,7
HfC	FCC	0,465	3900	6,30	2600	12,76	352	6,6
VC	FCC	0,417	2700	19,08	2900	5,71	422	7,2
NbC	FCC	0,447	3600	11,45	2000	7,80	338	6,7
TaC	FCC	0,445	3800	6,23	1800	14,50	285	6,3
Cr_3C_2	ortorompska	α 0,283 β 0,554 γ 1,147	1800*	13,33	1400	6,66	373	10,3
Mo_2C	heksagonska	α 0,300 γ 0,473	2500	5,89	1500	9,18	533	7,8

* spoj se ne tali, na navedenoj temperaturi se raspada

Među navedenim karbidima WC se najčešće primjenjuje u industriji. Više od 98% svih tvrdih metala sadrži WC pri čemu većina sadrži isključivo WC i Co. Dobra mehanička svojstva poput mikrotvrdoće i modula elastičnosti u kombinaciji s visokom termodinamičkom stabilnošću i niskom temperaturom tališta u odnosu na

ostale karbide su glavni razlozi čestog korištenja WC [1]. Također, volfram se dobro otapa u kobaltu, tvrdi metali na bazi WC se lako prevlače te se mogu podvrgnuti temperaturama do 900 °C [2].

Uporaba drugih karbida u tvrdim metalima je ograničena na specifične primjene. Molibdenov karbid (Mo_2C) također posjeduje heksagonsku rešetku i jeftiniji je od WC, ali vrijednosti mehaničkih svojstava, posebice tvrdoće i žilavosti, su znatno niže. Stoga se koristi isključivo kod tvrdih metala s TiC i Ni radi postizanja bolje otpornosti na trošenje [1].

Kromov karbid (Cr_3C_2) se kao i WC raspada prije otapanja i to na 1900 °C. Glavne prednosti ovog spoja su dostupnost, niska cijena i korozijska postojanost. Međutim, kao i kod Mo_2C, vrijednosti mehaničkih svojstava su znatno niže u odnosu na WC. Koristi se kao dodatak konvencionalnim WC-Co tvrdim metalima pri čemu nastaju korozijski postojani tvrdi metali [3]. Također, koristi se i kao inhibitor rasta zrna u nanostrukturiranim i ultra finim tvrdim metalima [3].

Dodatkom TiC u konvencionalne WC-Co tvrde metale smanjuje se sklonost navarivanju i erozijskom trošenju. Dodatne prednosti TiC su povišenje čvrstoće na povišenim radnim temperaturama, povišena tvrdoća te poboljšana otpornost na oksidaciju. Međutim, lošija topivost u kobaltu daje za rezultat slabiju unutarnju povezanost što je rezultat slabije žilavosti i čvrstoće reznih alata [4]. Slično TiC se ponašaju i ostali metalni karbidi IVa skupine periodnog sustava elemenata poput cirkonijevog karbida (ZrC) i hafnijevog karbida (HfC) [1]. Pomoću dodatka TaC konvencionalnim WC-Co tvrdim metalima također se snižava sklonost navarivanju i erozijskom trošenju. Za razliku od TiC, topivost TaC u Co je bolja što doprinosi nešto boljoj unutarnjoj povezanosti i samim time boljoj žilavosti i čvrstoći bridova. Niža tvrdoća TaC u odnosu na TiC rezultira nižim učinkom reznih alata [4]. Ostali metalni karbidi Va skupine periodnog sustava elemenata poput vanadijevog karbida (VC) i niobijevog karbida (NbC) slično se ponašaju poput TaC [1].

Međusobna ovisnost fizikalnih i mehaničkih svojstava tvrdih metala o kemijskom sastavu prikazana je u tablici 2.2. Kemijski sastav u velikoj mjeri određuje konačna svojstva tvrdih metala što je vidljivo iz tablice.

Tablica 2.2 Primjer ovisnosti fizikalnih i mehaničkih svojstava tvrdih metala o kemijskom

Srednji sastav, %				**Gustoća, kg/m^3**	**Tvrdoća, HV**	**Savojna čvrstoća, N/mm^2**	**Tlačna čvrstoća, N/mm^2**
WC	**TiC**	**TaC**	**Co**				
94	-	-	6	14900	1600	2000	5500
85	-	-	15	14000	1200	2400	4100
92	-	2	6	14800	1650	1900	5700
70	12	8	10	12400	1430	1750	5000
75	4	8	13	12700	1350	1900	4700

Karbidi samostalno ne mogu ostvariti zadovoljavajuću konzistenciju i žilavost stoga je u tvrdim metalima potreban vezivni materijal. Vezivni materijal koji se najčešće koristi je kobalt (Co) dok se kao alternativna veza mogu koristiti željezo (Fe) te nikal (Ni). Iz tablice 2.3 je vidljivo kako udio veziva tj. kobalta uvelike određuje svojstva materijala. Pri većem masenom udjelu veziva tvrdoća i modul elastičnosti se smanjuju, ali se povisuju žilavost i savojna čvrstoća [4].

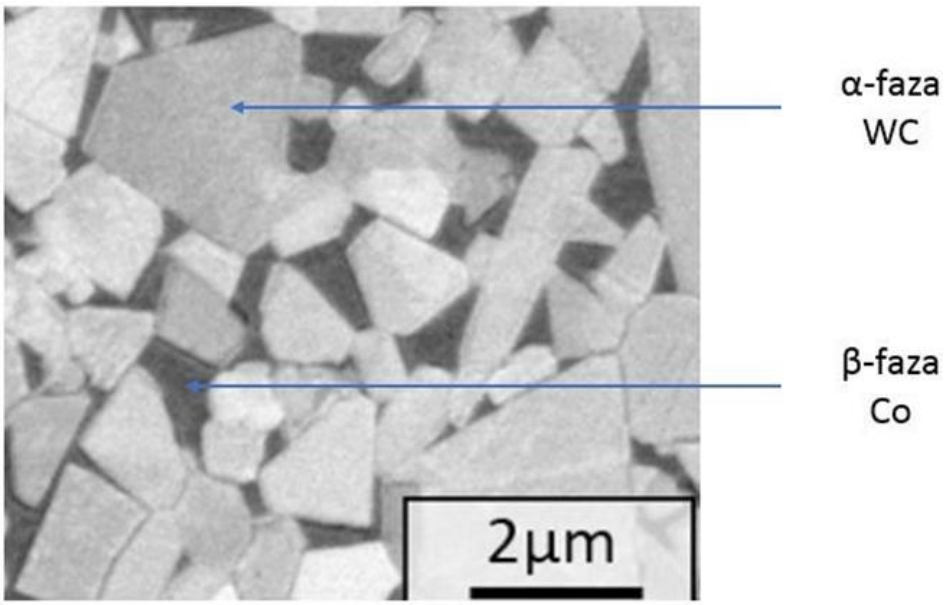
Tablica 2.3 Utjecaj masenog udjela kobalta na svojstva WC-Co tvrdih metala [5]

Sadržaj kobalta %	**Gustoća g/cm³**	**Tvrdoća, HV**	**Savojna čvrstoća, MPa**	**Tlačna čvrstoća, MPa**	**Modul elastičnosti, GPa**
2,5	15,3	1780	1100	-	**660**
6,0	14,9	1550	1600	5300	**620**
9,0	14,6	1450	1850	4900	**580**
12,0	14,3	1300	2000	4400	**570**
15,0	13,9	1250	2200	4000	**530**
20,0	13,6	950	2400	3700	**490**
25,0	**13,2**	**850**	**2500**	**3400**	**460**

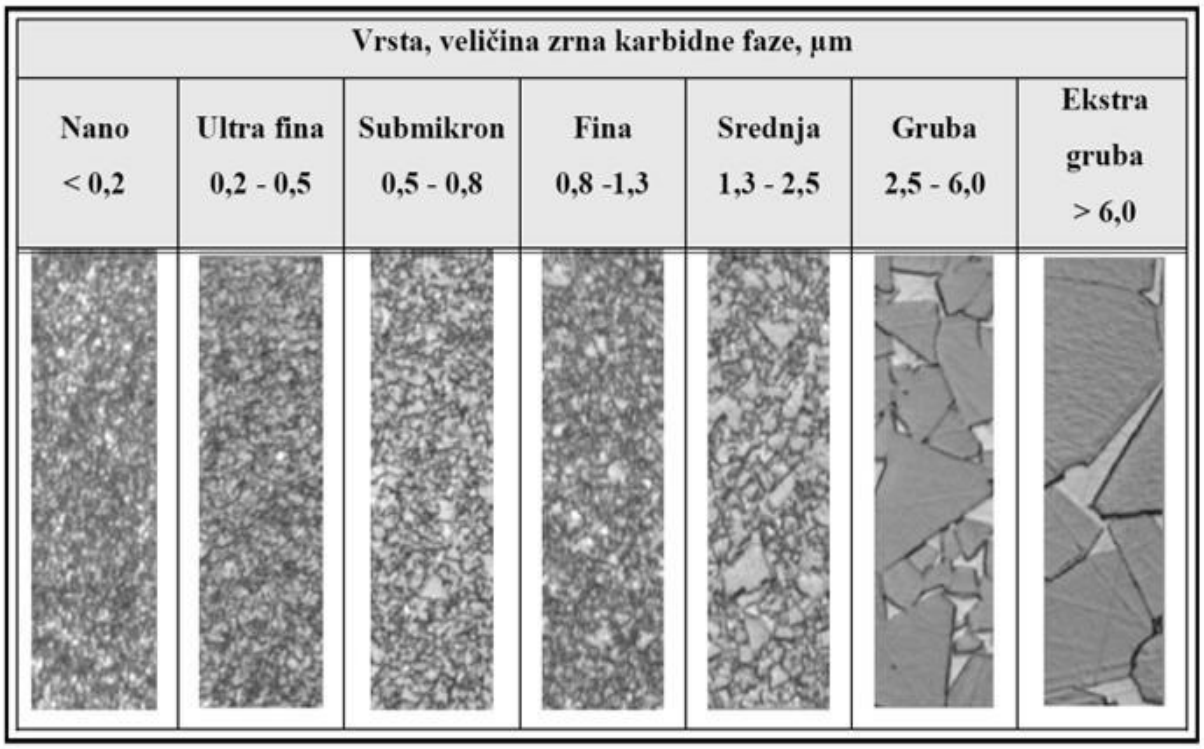
2.2 Mikrostruktura tvrdih metala

Mikrostruktura tvrdih metala sačinjena je od α faze (WC), β faze (matrice Co, Ni, Fe) i γ faze (karbidi s FCC rešetkom poput TiC i TaC). U mikrostrukturi tvrdih metala pojavljuju se i defekti poput eta karbida (η – faza), a to su spojevi nastali razugljičavanjem za vrijeme sinteriranja. Primjeri takvih spojeva su (Co3W3)C i (Co6W6)C. Ostali defekti se odnose na nevezani ugljik ili grafit [3].

Volumni udio Co matrice, veličina zrna karbidne homogene faze te sastav Co matrice čine glavne značajke mikrostrukture WC-Co tvrdog metala. Na slici 2.2 prikazana je dvofazna mikrostruktura tvrdog metala koristeći skenirajući elektronski mikroskop (SEM). Koristeći normu EN ISO 4499-2:2008 možemo podijeliti zrna karbidne faze na 7 različitih veličina. Na slici 2.3 prikazane su mikrostrukturne faze tvrdog metala uz granice intervala veličine zrna. Evidentno je da se povećanjem zrna karbidne faze mijenjaju mehanička svojstva tvrdih metala, a sukladno tome i uporaba. Primjena tvrdih metala prema vrsti čestica karbidne faze prikazan je u tablici 2.4, a na slici 2.4 prikazana je ovisnost između udjela veziva i veličine čestica karbidne faze s dobivenim svojstvima tvrdih metala.



Slika 2.2 Dvofazna mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [6]

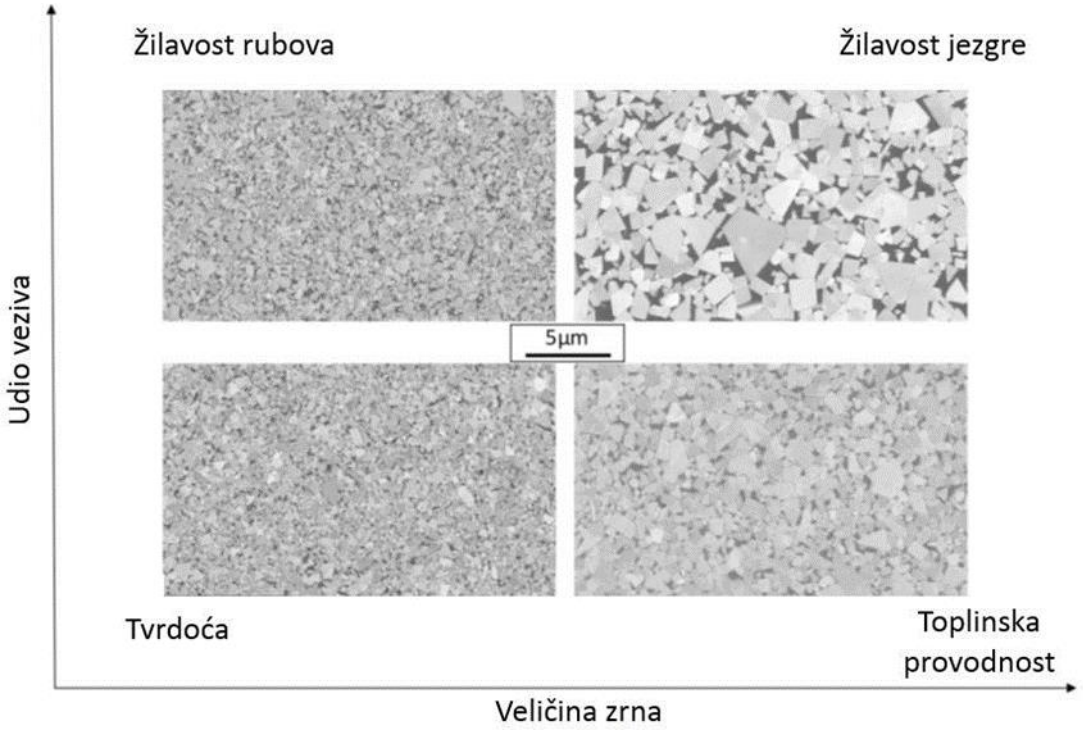


Vrsta, veličina zrna karbidne faze, μm						
Nano < 0,2	Ultra fina 0,2 - 0,5	Submikron 0,5 - 0,8	Fina 0,8 -1,3	Srednja 1,3 - 2,5	Gruba 2,5 - 6,0	Ekstra gruba > 6,0

Slika 2.3 Podjela tvrdih metala prema veličini zrna karbidne faze [3]

Tablica 2.4 Primjena tvrdih metala prema veličini karbidne faze [3]

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

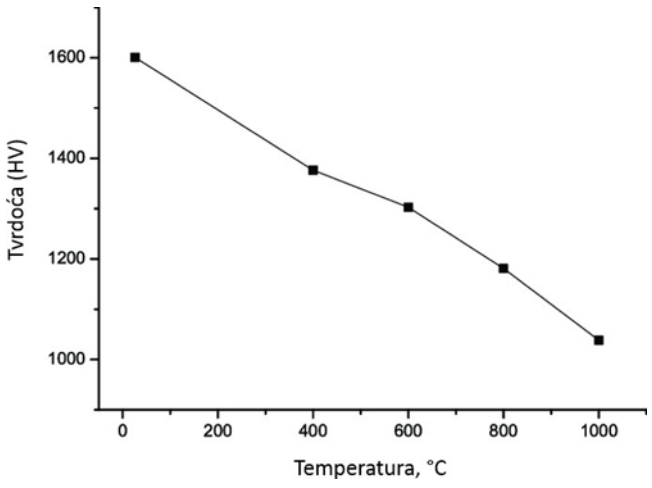


Slika 2.4 Povezanost udjela veziva i veličine zrna karbidne faze s dobivenim svojstvima tvrdih metala [6]

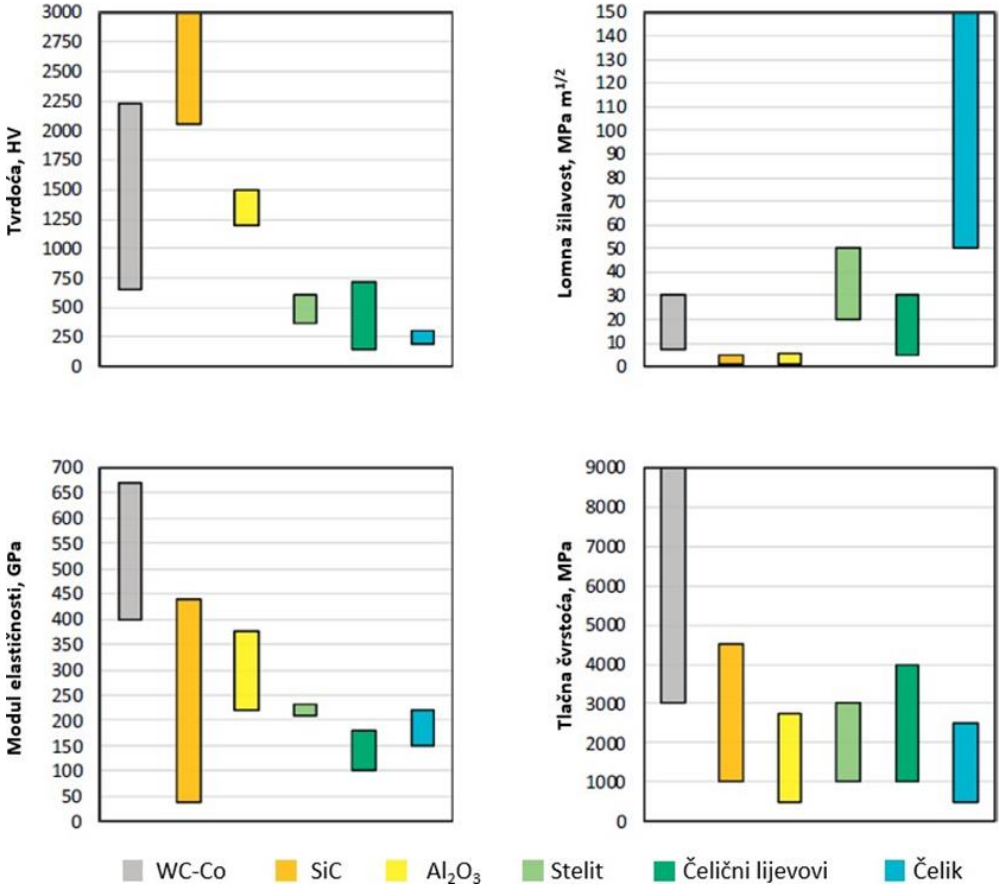
2.3 Svojstva tvrdih metala

Svojstva tvrdih metala uvelike ovise o kemijskom sastavu, veličini zrna karbidne faze te udjelu primjesa. Temperatura primjene tvrdih metala također utječe na mehanička svojstva. Prilikom primjene na povišenim temperaturama tvrdi metali imaju niže vrijednosti tvrdoće, tlačne čvrstoće i dinamičke izdržljivosti. Na slici 2.5 je prikazana ovisnost tvrdoće o temperaturi primjene tvrdih metala [7].

Kombinacija dobrih svojstava poput visokog tališta, visoke tvrdoće i otpornosti na trošenje, visokog modula elastičnosti, visoke tlačne čvrstoće, visoke čvrstoće pri povišenim temperaturama te otpornosti na toplinske šokove uzrok su primjene tvrdih metala za alatne primjene, posebice za rezne alate [8]. Slika 2.6 prikazuje usporedbu mehaničkih svojstava konvencionalne WC-Co legure s materijalima usporedive primjene. Vidljivo je kako tvrdi metali ne mogu postići vrijednosti tvrdoće određenih vrsta keramika poput silicijeva karbida (SiC), kao ni lomnu žilavost čelika, ali se odlikuju najvišim vrijednostima modula elastičnosti i tlačne čvrstoće [6].



Slika 2.5 Utjecaj temperature primjene na tvrdoću tvrdih metala [7]



Slika 2.6 Usporedba mehaničkih svojstava tvrdih metala s materijalima slične primjene [6]

Velik broj znanstvenih radova se zasniva ponajviše na istraživanju mehaničkih svojstva tvrdih metala, premda je neophodno poznavati ostala svojstva materijala za dobivanje cjelokupnog dojma o svim vrijednostima materijala. Stoga je na tablici 2.5 prikazan popis svih ostalih svojstava WC-Co tvrdog metala. Podaci koji se nalaze u prikazanoj tablici preuzeti su sa licenciranog CES Edupack 2019 softvera.

Tablica 2.5 Popis svojstava WC-Co tvrdog metala

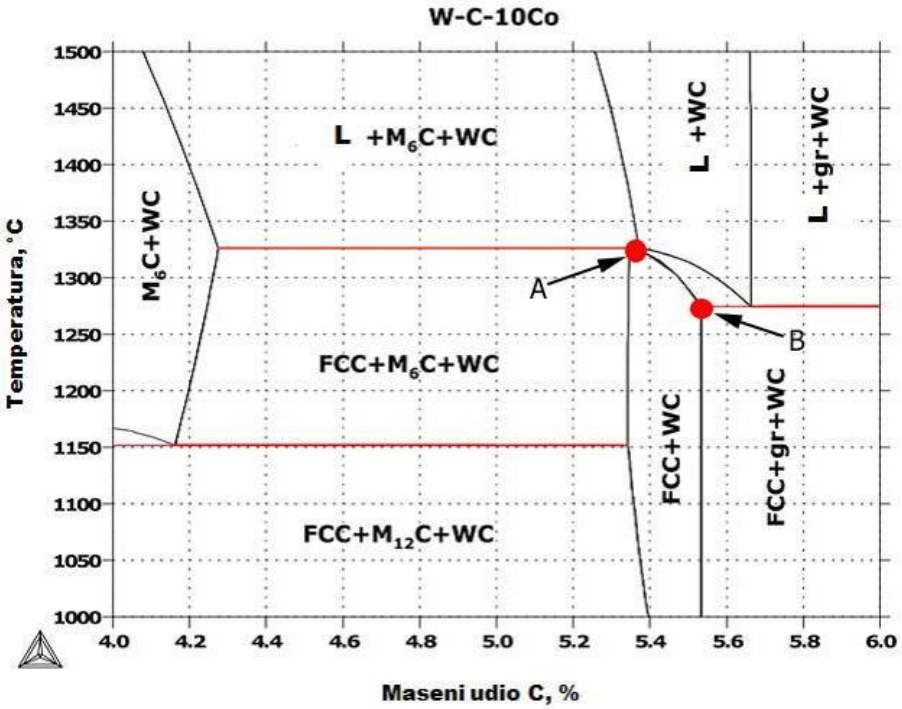
Mehanička svojstva		**Opća svojstva**		**Kemijska postojanost**	
Youngov modul elastičnosti GPa	634-666	Gustoća, kg/m^3	14700-15000	Voda, slana voda, slabe kiseline, slabe lužine, organska otapala, UV zračenje, oksidacija na 500 ºC	Odlična
Savojni modul elastičnosti GPa	634-666	Cijena, HRK/kg	351-525	Jake kiseline	Prihvatljiva
Modul smičnosti, GPa	259-273	**Toplinska svojstva**		Jake lužine, halogeni elementi, utjecaj stranih metalnih elemenata	Ograničena uporaba
Modul stlačivosti, GPa	377-396	Temperatura taljenja, ºC	1470-1490	**Recikličnost**	
Poissonov koeficjent	0,21-0,22	Maksimalna radna temperatura, ºC	600-630	Downcycle, odlaganje	Da
Granica razvlačenja, MPa	1650-2150			Recikliranje, biorazgradivost, dobivanje energije spaljivanjem	Ne
Vlačna čvrstoća, Mpa	1950-2150	Toplinska provodnost, W/m ºC	96-104	**Optička svojstva**	
Tlačna čvrstoća, Mpa	5240-5780	Specifični toplinski kapacitet, J/kg ºC	198-206	Boja	Crna
Savojna čvrstoća, Mpa	1950-2150	Koeficjent toplinskog istezanja, 1/ ºC	4,9-5,1	Prozirnost	Neproziran
Maksimalno produljenje, %	0,4-0,8	Standardna entalpija taljenja kJ/kg	200-300	**Potrošnja energije i CO2 otisak**	
Tvrdoća, HV	1430-1580	Zapaljivost	Nezapaljiv	Sadržana energija pri primarnoj proizvodnji, MJ/kg	969-1070
Dinamička izdržljivost (10^7 ciklusa), Mpa	1460-1610	**Električna svojstva**		CO2 otisak pri primarnoj proizvodnji, kg/kg	78,6-80,2
Lomna žilavost, Mpa $m^{1/2}$	9,6-10,5	Električna otpornost, μΩ cm	14,5-25,5	Sadržana energija pri oblikovanju, MJ/kg	10-22
				CO2 otisak pri oblikovanju, kg/kg	1,5-1,65

3. SUSTAVI NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA

3.1 WC-Co sustav

Metalurgijom nano prahova dobiva se jedan od najkorištenijih nanostrukturiranih tvrdih metala, a to su WC-Co nanostrukturirani tvrdi metal. Karakteriziraju ih izrazito tvrde čestice volfram karbida WC sjedinjene matricom te najčešće korišteni vezivni materijal kobalt (Co). Spajanjem navedenih komponenti ostvaruju se izuzetna kemijska, fizikalna i mehanička svojstva koja će biti opisana kroz nastavak rada. Kako bi se dobila zadovoljavajuća svojstva poroznost mora biti minimalna, veličina zrna karbida i udio ugljika u WC optimalan. Istraživanja su pokazala da se uporabom tvrdih metala nano veličine zrna ostvaruje visoka tvrdoća, savojna čvrstoća te visoka lomna žilavost koja upućuje na rezistentnost materijala širenju pukotine. Navedene prednosti nanostrukturiranih tvrdih metala se mogu u cijelosti iskoristiti jedino ako karbidno zrno ostaje na nano razini pri postupku konsolidacije. U fazi sinteriranja neizbježno dolazi do rasta zrna koje se tada može umanjiti dodavanjem inhibitora rasta zrna u rasponu od 0,5 – do 3 % tantala (Ta), hafnija (Hf), vanadija (V), titana (Ti), niobija (Nb), kroma (Cr) i optimiziranjem temperature i trajanja sinteriranja.

Poznavanje pseudobinarnog WC-Co dijagrama, vidljivog na slici 3.1 , je nužno za optimiziranje postupka proizvodnje, kao i za samo razumijevanje WC-Co sustava.



Slika 3.1 Pseudobinarni dijagram stanja WC-Co sustava [3]

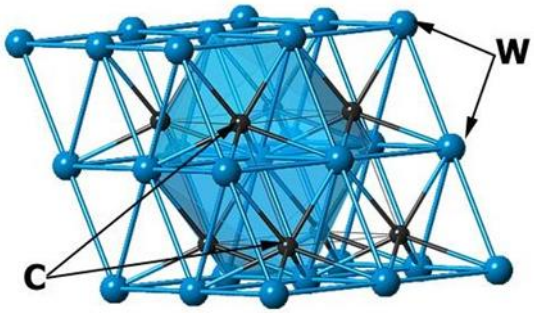
Iz dijagrama se može vidjeti područje stanja koje rezultira zadovoljavajućim svojstvima i mikrostrukturom sastavljenom od dvije faze – WC karbida jednolično raspoređenih u matrici FCC Co. Da bi dobili dvofaznu strukturu WC + Co nakon skrućivanja, potrebno je udio ugljika održavati u određenom intervalu. Točkama A

i B su definirani minimalni i maksimalni udjeli ugljika koji će rezultirati nastankom dvofazne strukture. Dobivenom mikrostrukturom se postiže se kada je odnos između atoma W i C blizu stehiometrijskog omjera WC (5,5% C). Lagani pomak od idealnog sadržaja C može dovesti do pojave grafita, tj. nevezanog ugljika, ili pojave eta faze, η faza. Kako je vidljivo iz dijagrama, dvije vrste η faze mogu se javiti tijekom skrućivanja; prva oznake $M_{12}C$ (Co_6W_6C) konstantnog sastava koja nastaje u krutoj fazi tijekom procesa skrućivanja i druga M_6C promjenjivog sastava u rasponu od $Co_{3.2}W_{2.8}C$ do Co_2W_4C koji je u ravnoteži s tekućom fazom te nastaje i raste tijekom postupka sinteriranja. [3].

Kako bi se postigla optimalna svojstva gotovog proizvoda, tijekom postupka sinteriranja potrebno je strogo kontrolirati i prilagoditi parametre postupaka ovisno o sadržaju C u polaznim prahovima, sadržaju C u dijelovima peći, sadržaju C i H_2 produkata raspadanja lubrikanata, kisika adsorbiranog na površini praha i prisutnog u atmosferi [30]. Također, treba voditi računa i o veličini čestica ulaznih prahova. Ultra fini i nano prahovi WC veće su specifične površine i unose dodatnu količinu O_2 u sustav, koji se eliminira većom količinom C. Također, dodatak inhibitora rasta zrna odgađa konačnu deoksidaciju na temperature 1000°-1100°C. Optimiranje procesa uglavnom dodavanjem C, kako bi se kompenzirali gubici C uzrokovani otplinjavanjem, nužno je za pouzdanu proizvodnju gotovih dijelova bez grafita, eta faze ili oksidacije. [3]

3.2 Volfram karbid

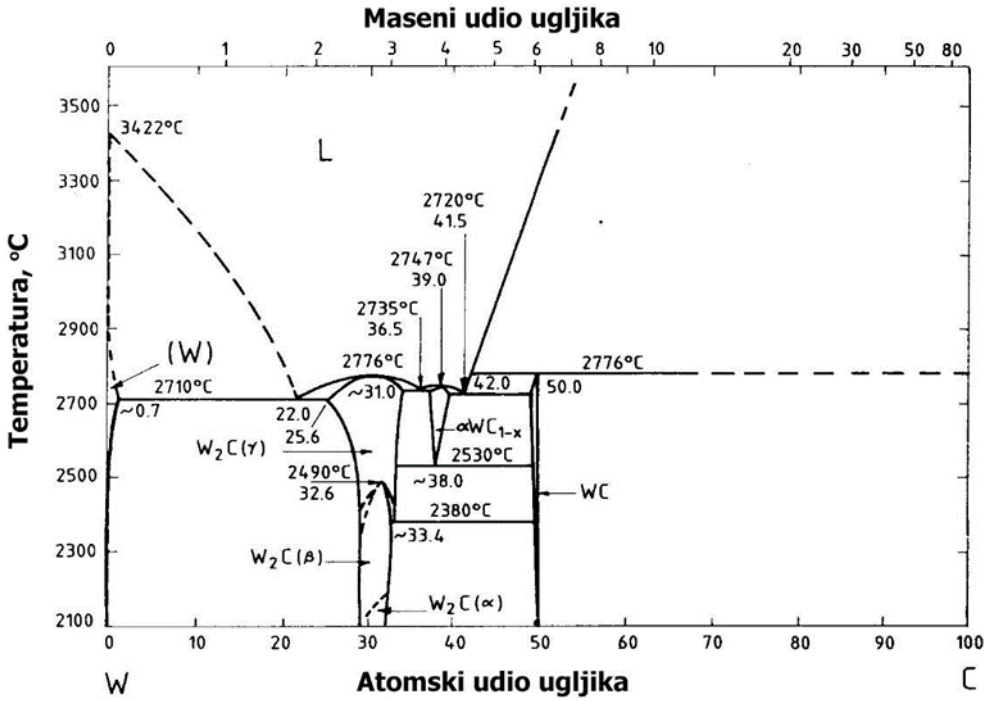
Podjela prvih spojeva bila je na WC s izravnim raspadanjem na 2776 °C te na W2C tališta od 1750 °C kako je već spomenuto kroz ovaj rad. Međutim samo se WC koristi za proizvodnju nanostrukturiranog tvrdog metala. Na slici 3.2 prikazana je struktura volfram monokarbida (WC) koji ima jednostavnu kristalnu strukturu sa pripadajućim brojem atoma. Zbog razlike razmaka ravnina volframa i ugljika, rast WC kristalnog zrna izaziva prizmatičan oblik rešetke.



Slika 3.2 Heksagonalna kristalna rešetka W-C [10]

U pogledu svojstva kristali volframovog karbida su anizotropni tj. pokazuju različita fizikalna svojstva uzduž različitih kristalografskih osi. Uslijed nasumične orijentacije čestica karbida anizotropija nije zastupljena kod sinteriranih legura. Povećanjem veličine zrna WC opada čvrstoća pojedine čestice volframovog karbida i mogu se pojaviti različiti mehanizmi loma u strukturi materijala.

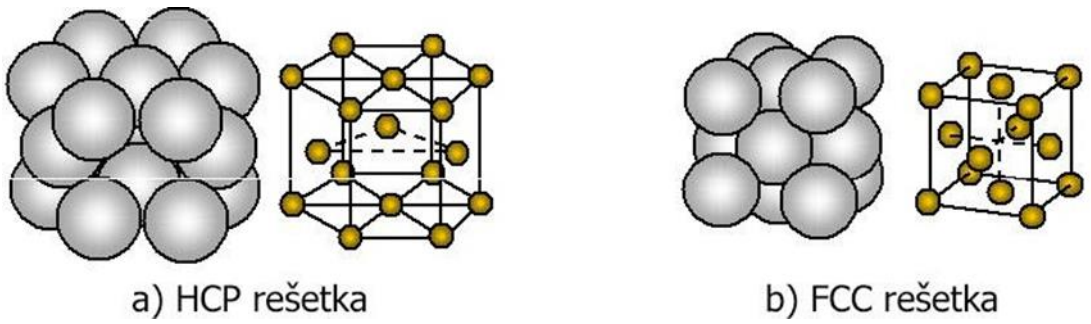
Na slici 3.3 prikazan je fazni dijagram W-C na kojem je vidljivo da volframov monokarbid WC ima limitirano područje homogenosti i raspada se na 2776 °C. U cilju dobivanja WC praha potrebna je izuzetna kontrola udjela ugljika tijekom karburizacije. Osim WC na slici 3.3 je prikazan W_2C koji se dobiva kao prijelazna faza tijekom karburizacije.



Slika 3.3 Fazni dijagram W-C [11]

3.2 Kobalt

Najčešće korišteni vezivni materijal je kobalt (Co), zbog izvrsnog kvašenja karbida, omogućavanja bolje topivosti WC, zbog svojih adhezivnih svojstava te boljih mehaničkih svojstava od nikla i željeza. Co posjeduje heksagonsku kristalnu rešetku do 417 °C, a iznad te temperature nastupa kristalna FCC strukturna modifikacija. Nakon sinteriranja Co se zbog raspada karbida zadržava u FCC strukturi te se uslijed zaostalih naprezanja lokalno pretvara u HCP strukturu [6]. na slici 3.4 prikazana je strukturna modifikacija kristalne rešetke kobalta.



Slika 3.4 Modifikacije kristalne rešetke kobalta: a)HCP rešetka, b) FCC rešetka [6]

Udaljenost između dviju karbidnih čestica te količina volframovog karbida otopljenog u vezivu (matrici) utječe na kobaltovu transformaciju. Temperatura transformacije kobalta se povećava 417°C na približno 750°C zbog visoke koncentracija volframa i ugljika u matrici, te se samim time sprječava nastajanje krhke HCP faze pri niskim temperaturama. Sitnija mikrostruktura nanostrukturiranih tvrdih metala WC-Co se ostvaruje velikim omjerom FCC/HCP što je rezultat povišene topljivosti volframa u vezivu.

Velika prednost kobalta u odnosu na druge materijale matrice je veća topivost WC na temperaturama sinteriranja te posjedovanje mogućnosti oblikovanja kroz proces miješanja i mljevenja. Postizanje visokih gustoća je moguće uslijed vlaženja karbida i potrebnih kapilarnih aktivnosti tijekom sinteriranja u tekućoj fazi.

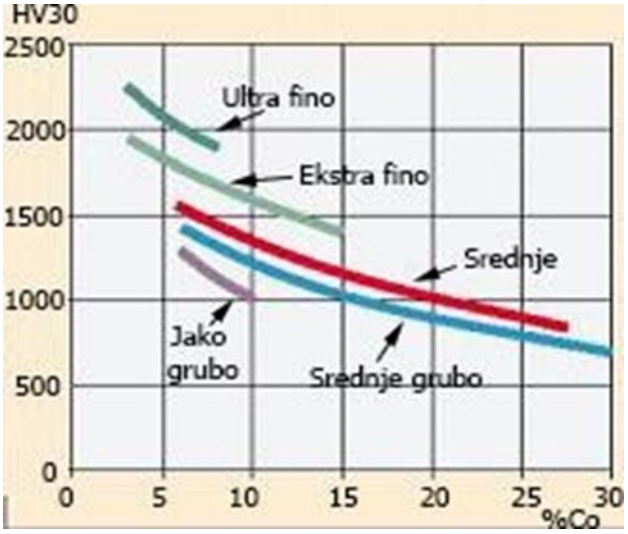
4. SVOJSTVA WC-Co NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA

Nanostrukturirani tvrdi metali odlikuju se izvrsnim električnim, toplinskim i mehaničkim svojstvima, konkretnije rečeno visokom žilavošću, tvrdoćom, homogenoj sitnozrnatoj strukturi s veličinom zrna volfram karbida dWC < 200 nm i dimenzijskom stabilnošću pri visokim temperaturama. Dosadašnja istraživanja su pokazala da čestice Co, ne moraju biti nano veličine jer je njihova primarna funkcija da popunjavaju pore između karbida i omoguće postupak sinteriranja pri nižim temperaturama i kraćim vremenima srašćivanja, poboljšavajući mikrostrukturne značajke sinteriranog proizvoda [13] te indirektno sprečavajući rast zrna [14]. Parametar koji direktno utječe na svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala jest veličina WC zrna koja dovodi do razlike u svojstvima, najviše tvrdoće i žilavosti. Nadalje, osim spomenutog na svojstva može utjecati postotak kobalta u nanostrukturiranim tvrdim metalima gdje povećanjem dolazi do smanjenja gustoće, tvrdoće, tlačne čvrstoće te modula elastičnosti.

4.1 Mehanička svojstva WC-Co tvrdih metala

4.1.1 Tvrdoća

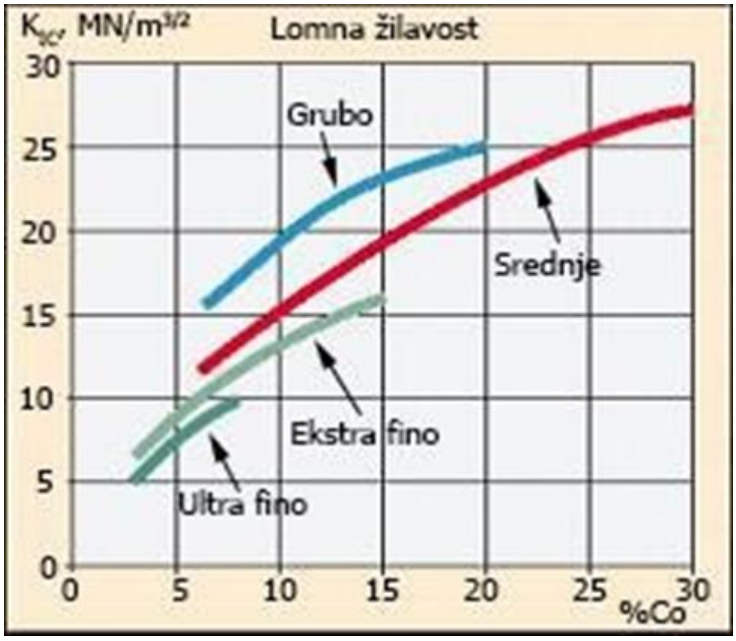
Ukoliko je riječ o otpornosti na abrazivno trošenje tada je tvrdoća jedno od najvažnijih svojstava nanostrukturiranih tvrdih metala. Tvrdoća se najčešće ispituje Rockwell-vom metodom (ISO 3738) ili Vickers-ovom metodom (ISO 3878). Smanjenjem veličine karbidnog zrna i udjela vezivnog materijala tvrdoća se povećava, dok se prilikom povećanja veličine zrna uslijed povećanja plastičnosti tvrdoća smanjuje. Na slici 4.1 tvrdoća je prikazana kao funkcija udjela kobalta u ovisnosti o različitim veličinama zrna volfram karbida (WC). Također je vidljivo da je moguće postići tvrdoću od 2300 HV30 sa finijim i sitnijim WC zrnom te manjim udjelom kobalta (Co).



Slika 4.1 Tvrdoća kao funkcija %Co ovisno o veličini WC zrna [15]

4.1.2 Žilavost

Žilavost je sposobnost materijala da se plastičnom deformacijom odupre lomu. Vrijednost žilavosti može se definirati kao produkt naprezanja i deformacije materijala prije loma što znači da materijal ima sposobnost razgradnje naprezanja pomoću plastične deformacije u cilju povećanja otpornosti na lom. Lomna žilavost se utvrđuje Palmqvist-ovom metodom [12]. Kako je vidljivo na slici 4.2 lomna žilavost materijala je definirana preko kritičnog faktora intenziteta naprezanja K_{IC} te sadrži vrijednost lomne žilavosti kao funkcija udjela kobalta (Co) i različite veličine zrna WC. Do povećanja žilavosti dolazi porastom udjela kobalta (Co) i veličine zrna WC.



Slika 4.2 Lomna žilavost u funkciji udjela Co i veličine WC zrna [15]

4.1.3 Otpornost na trošenje

Ovisno o jačini sila na površinama dvaju materijala u kontaktu može doći do određenih gubitaka materijala. Vrlo važno svojstvo nanostrukturiranih tvrdih metala je njihova otpornost na trošenje koja je usko povezana s visokom tvrdoćom WC faze te sa udjelima kobalta (Co) i veličine WC zrna. Kako je veća tvrdoća materijala tako je veća i otpornost na trošenje. Na slici 4.3 je prikazana otpornost na trošenje u funkciji udjela Co i veličine WC zrna. Vidljivo je da je otpornost veća ukoliko je udio kobalta (Co) manji i ako su WC zrna što finija.

Slika 4.3 Otpornost na trošnje u funkciji udjela Co i veličine WC zrna [15]

4.1.4 Savojna čvrstoća

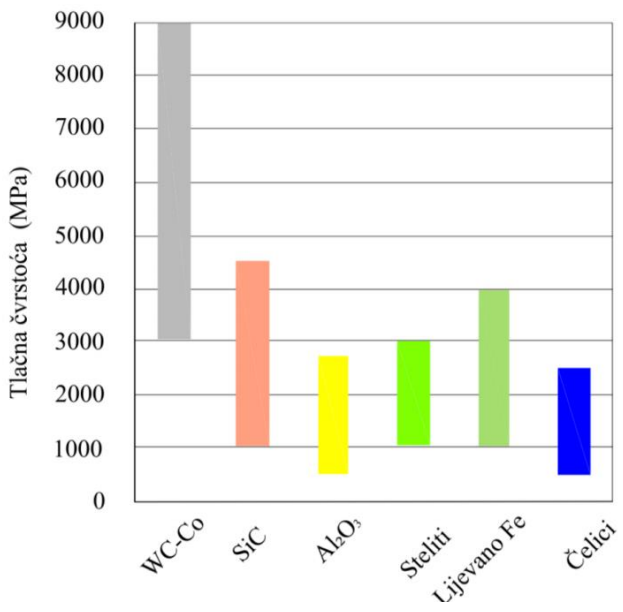
Svojstvo materijala da se oduprije savijanju naziva se savojna čvrstoća. Ispituje se sukladno normi ISO 3327, tako da se epruveta smjesti između dva potpornja i optereti silom do loma. Savojna čvrstoća kod WC-Co tvrdih metala je povezana sa samim konstituentima. Vrijednost savojne čvrstoće raste sa porastom udjela Co i porastom veličine WC zrna, dok se otpornost na trošenje smanjuje [15].

4.1.5 Vlačna čvrstoća

Vlačna čvrstoća je jedno od osnovnih mehaničkih svojstava materijala. Nanostrukturirani tvrdi metali posjeduju visoku vlačnu čvrstoću. Vlačno ispitivanje je postupak gdje se ispituju mehanička svojstava materijala na kidalici. Uz pomoć kidalice utvrđuju se glavna svojstva koja karakteriziraju mehaničku otpornost materijala te njihovu deformabilnost. Kod nanostrukturiranih tvrdih metala vlačna čvrstoća se smanjuje s porastom temperature

4.1.6 Tlačna čvrstoća

Nanostrukturirani tvrdi metali imaju visoku tlačnu čvrstoću uslijed jedoosnih opterećenja. Za utvrđivanje vrijednosti tlačne čvrstoće koristi se metoda koja je određena normom ISO 4506. Tlačna čvrstoća se kod WC-Co nanostrukturiranih tvrdih metala povećava smanjenjem udjela kobalta (Co) i veličine WC zrna. Povećanjem temperature opada tlačna čvrstoća dok plastična deformacija raste. Na slici 4.4 prikazana je tlačna čvrstoća WC-Co metala u usporedbi s ostalim metalima.



Slika 4.4 Tlačna čvrstoća tvrdog metala u usporedbi s drugim materijalima [48]

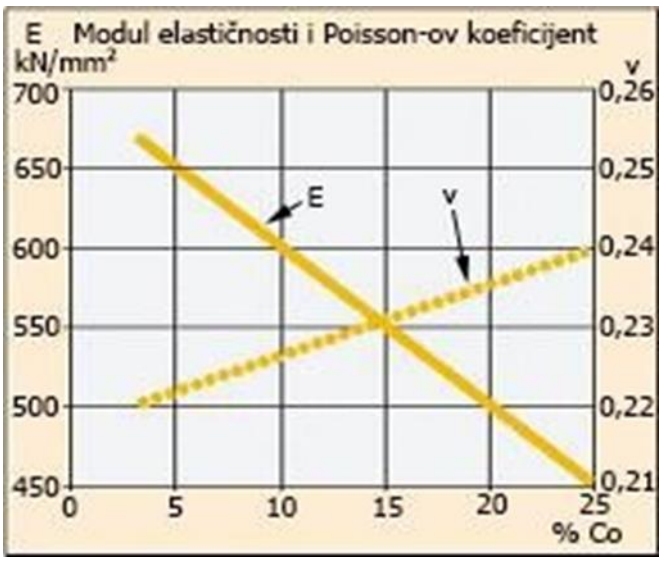
4.1.7 Youngov modul elastičnosti, smični modul i Poisson-ov koeficijent

Nanostrukturirani tvrdi metali su vrlo kruti materijali. Određivanje modula elastičnosti iz nagiba Hook-ovog pravca nije precizna metoda stoga se koriste rezonantna mjerenja longitudinalnih ili transverzalnih valova. Youngov modul elastičnosti se određuje sukladno normi ISO 3312:1987. Nanoindentacija predstavlja postupak u kojem se vrh ticala pritišće u površinu uzorka. Temeljem dubine prodiranja ticala u površinu uzorka moguće je odrediti parametre površine kao što je Youngov modul elastičnosti. Koristeći torzijske valove ispituje se modul smicanja (G). Vrijednosti modula smicanja za nanostrukturirane tvrde metale kreću se u rasponu od 180 GPa te 270Gpa. Ukoliko je poznat modul smicanja (G) te modul elastičnosti (E) može se izračunati Poissonov koeficijent (ν) prema izrazu (4.1):
ovako se određuje youngov modul... dakle putem nanoindentacije... pa stavite o tome par redaka

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \qquad (4.1)$$

ν - Poissonov koeficijent
E - modul elastičnosti
G - modul smicanja

Poissonov koeficijent određuje omjer uzdužnog produljenja i poprečnog smanjenja nekog materijala prilikom vlačnog ispitivanja koristeći kidalicu. Na slici 4.5 prikazane su vrijednosti Poissonovog koeficijenta te Youngovog modula elastičnosti za tvrde metale različitog udjela kobalta (Co). Također, vidljivo je da se prilikom smanjenja udjela veziva Youngov modul elastičnosti linearno povećava dok se Poissonov omjer smanjuje.

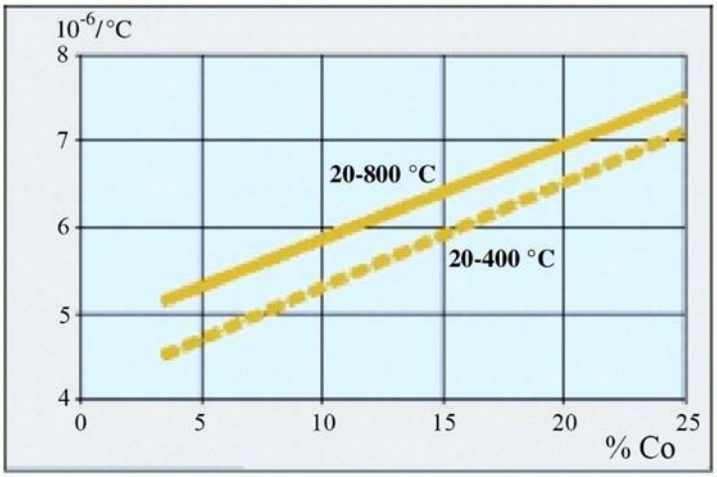


Slika 4.5 Modul elastičnosti i Poisson-ov koeficijent u ovisnosti o udjelu Co [15]

4.2 Toplinska svojstva

4.2.1 Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja

U odnosu na martenzitne i feritne čelike, WC-Co nanostrukturirani tvrdi metali imaju otprilike dvostruko manji koeficijent linearnog toplinskog rastezanja dok je u odnosu na austenitne tri puta manji. Na slici 4.6 vidljiva je ovisnost vrijednosti koeficijenta toplinskog širenja u odnosu na udjel matrice što nam govori da porast udjela matrice dovodi do povećanja vrijednosti toplinskog rastezanja.



Slika 4.6 Ovisnost koeficijenta linearnog toplinskog rastezanja o udjelu materijala matrice [15]

4.2.2 Toplinska vodljivost i specifični toplinski kapacitet

Čisti WC izvrsno provodi toplinu, dok WC-Co karbidi imaju vrijednost toplinske provodljivosti koja je za jednu trećinu manja od one kod bakra. Veličina zrna nema značajan efekt na ovo svojstvo, iako pristunost TiC-a ili TaC-a značajno smanjuje toplinsku vodljivost WC-Co tvrdih metala [15]. Specifični toplinski kapacitet iznosi približno 150 – 350 J/kg (°C) pri sobnoj temperaturi što je otprilike polovina vrijednosti kod nelegiranih čelika.

4.3 Električna i magnetska svojstva WC-Co tvrdih metala

4.3.1 Električni otpor i električna vodljivost

WC-Co tvrdi metali imaju jako mali električni otpor, svega 20 μΩ/cm, zbog čega su vrlo dobri vodiči električne struje. Vrijednost električne vodljivosti iznosi 10% vrijednosti električne vodljivosti bakra. Ovo svojstvo je korisno jer omogućuje izradu alata od tvrdog metala koristeći EDM (strojna obrada pomoću električnog pražnjenja) [17].

4.4 Magnetska svojstva

Nanostrukturirani tvrdi metali imaju feromagnetična svojstva pri sobnoj temperaturi zbog prisustva metalne vezivne faze koje mogu biti nikal (Ni) ili kobalt (Co).

3.4.1. Magnetska permeabilnost

WC-Co nanostrukturirani tvrdi metali koji imaju feromagnetičnu matricu posjeduju karakterističnu nisku magnetsku permeabilnost (μ) koja se povećava sa udjelom kobalta (Co). Niska magnetska permeabilnost ima izuzetnu važnost kod kalupa za kompaktiranje uslijed prešanja magnetskih prahova.

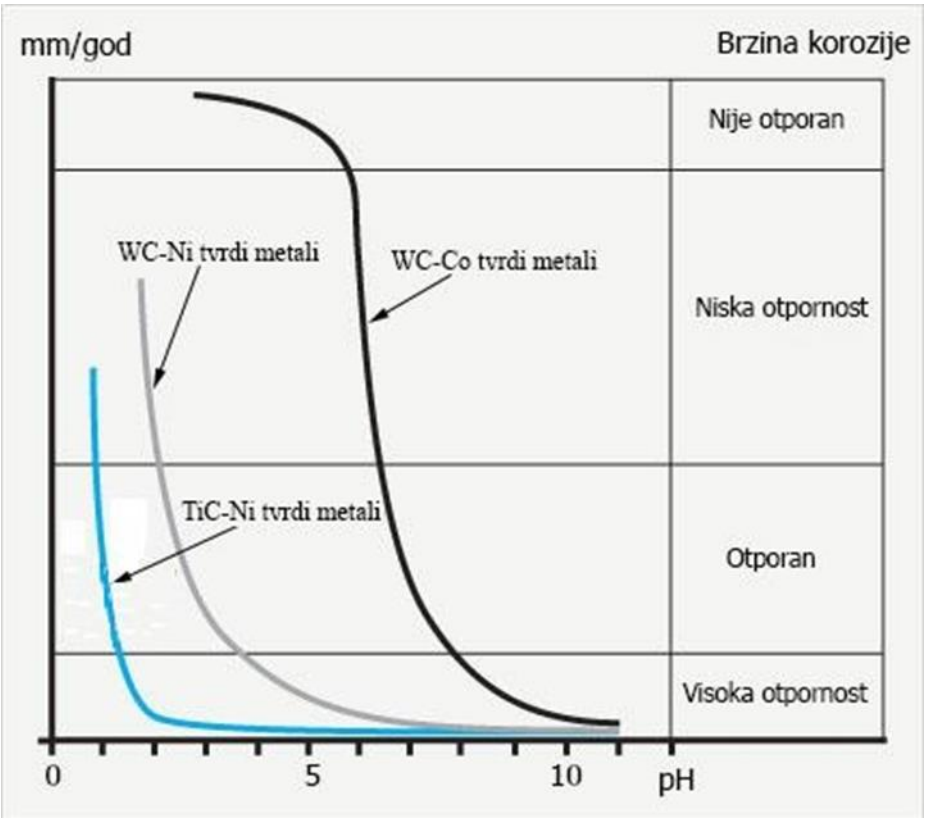
4.5 Korozijska postojanost WC-Co tvrdih metala

Iako su mehanička i ostala svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala zadovoljavajuća, sa korozijskom postojanosti baš i nije tako. Korozijska postojanost WC-Co tvrdih metala uglavnom ovisi o korozijskoj postojanosti matrice, koja je najčešće kobalt (Co). U neutralnim i kiselim medijima javlja se korozija nanostrukturiranog tvrdog metala, u pogledu selektivnog izlučivanja matrice, dok WC čestice nisu pogođene napadom korozije. Ovo nije slučaj i kod alkalijskih pH vrijednosti, gdje dolazi do pasivacije metalne matrice dok se WC otapa [16,18]. Mikrostrukturni parametri kao što su veličina WC zrna i količina matrice te parametri medija poput električne vodljivosti, pH vrijednosti i temperature, usko su povezani sa korozijskom postojanosti.

Brzine korozije različitih razreda tvrdih metala u ovisnosti o pH vrijednosti medija predočene su na slici 4.7. Prema slici je vidljivo kako WC-Co tvrdi metali pokazuju otpornost do vrijednosti pH 7 koje spada pod neutralno stanje. Također, za razrede WC-Co koji sadržavaju određene kubične karbide

poput TiC, TaC i NbC.

Najvišu korozijsku postojanost pokazuju tvrdi metali na bazi TiC-Ni, koji su otporni do vrijednosti pH 1. U odnosu na tvrde metale na bazi WC-Co, TiC-Ni su krhkiji i imaju slabiju toplinsku vodljivost. Također, nedostatak im je što se ne mogu mljeti ni kaliti, stoga se koriste u posebnim slučajevima gdje su zahtjevi za korozijsku postojanost i otpornost na trošenje visoki dok nisu za čvrstoću i toplinsku vodljivost. Najbolji izbor za korozijski postojan tvrdi metal bi bio tvrdi metal na bazi WC-Ni, koji je korozijski postojan do vrijednosti pH 2-3. Mogu biti postojani u određenim medijima sa pH vrijednostima manjima od 2 [15].



Slika 4.7 Brzine korozije različitih razreda tvrdih metala u ovisnosti o pH vrijednosti medija [13]

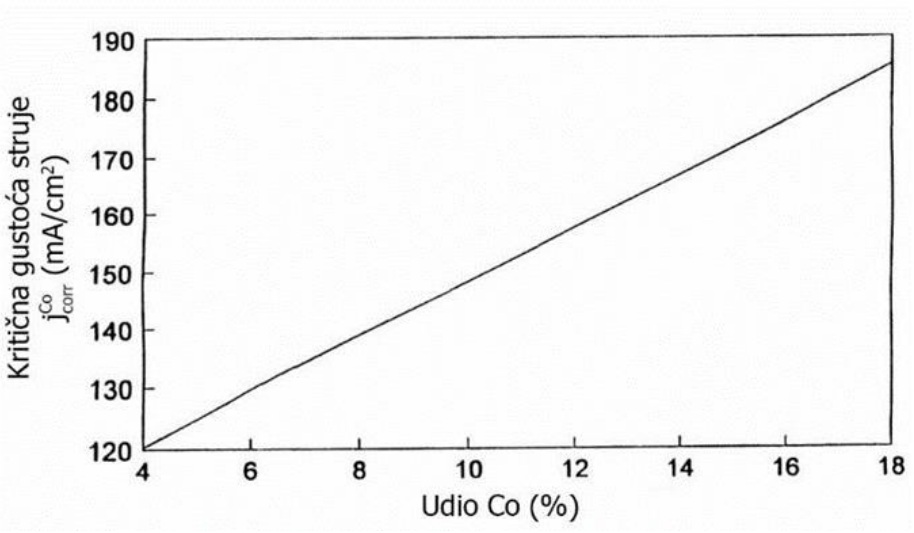
Kemijska priroda matrice ima veliki utjecaj na korozijsku postojanost tvrdog metala. Elementi poput Cr, Ni, Mo, Ru, Ti i Ta dodaju se u matricu od Co zbog povišenja otpornosti na koroziju. Dokazano je da je Cr najbolji izbor jer najviše utječe na povišenje korozijske postojanosti. Formiranjem pasivnog sloja, smanjuje se i brzina korozije [16,18]. Dodatkom Cr_3C_2 značajno se smanjuje gustoća korozijske struje dok se tvrdoća i žilavost povisuju. Nasuprot tome, dodatkom Cr, korozijski potencijal teži ka pozitivnijim vrijednostima. Dodavanjem vanadija rezistentnost na koroziju se smanjuje zato što se vanadij dodaje u pasivni sloj gdje interfenira sa kromovim oksidom.

Mori G. [19] je ustvrdio da se dodavanjem manje od 0,5% TaC-a i TiC-a ne utječe na korozijsku otpornost, premda se dodavanjem TaC-a i TiC-a u mjerilu od 4% do 8% ostvaruje

djelotvoran efekt povišenja korozijske otpornosti. Navedeni mehanizam povišenja otpornosti je još u fazi istraživanja. Enqvist H. [20] je analizom reakcija tvrdih metala Ni-Co i Co na koroziju, kao matrice u alkalijskoj otopini, došao do zaključka da je pasivni sloj što ga tvori nikal (Ni) vrlo gust dok je kobalt (Co) sloj izuzetno porozan i shodno tome ne pruža odgovarajuću zaštitu površine tvrdog metala.

WC se ponaša kao katoda dok se Co ponaša kao anoda. Tijekom anodnepolarizacije, razvijaju se razni oksidni slojevi na promatranoj WC-Co površini. W tvori sloj WO3, dok Co oksidira u CoO, formirajući unutrašnji sloj i Co3-xO4 kao vanjski sloj. Anodna polarizacija Co u alkalijskim medijima stvara kompleksne oksidne filmove na metalnoj površini sačinjavajući različite okside koji se formiraju na različitim područjima potencijala [18].

Ghadahari M. H. [21] je ustvrdio da brzina korozije matrice zavisi o njenoj gustoći. Matrica je određena veličinom karbidnog zrna i količinom kobalta (Co) čijim povećanjem udjela raste i brzina korozije. Human [22] je ustanovio da povećanjem udjela kobalta (Co) raste i gustoća korozijske struje. Na slici 4.8 prikazana je promjena gustoće struje u ovisnosti na udio kobalta (Co).



Slika 4.8 Promjena gustoće struje j_{corr} ovisno o udjelu Co [16]

Definiciju odgovarajućeg mehanizma korozije je teško definirati pošto se u literaturama pronalaze razna kontradiktorna razmišljanja znanstvenika. Mnogi znanstvenici tumače kako brzina korozije ovisi ponajprije o pH vrijednosti fluida zatim o vremenu izlaganja te koncentraciji i temperaturi korozivnog fluida. Precizan mehanizam korozije WC-Co nanostrukturiranih tvrdih metala je izuzetno složen i još nije istražen u potpunosti uslijed heterogene mikrostrukture i sastava matrice. Razvijeni su brojni modeli koji omogućavaju lakše razumijevanje korozijskog mehanizama kod nanostrukturiranih tvrdih metala tako te kod ostalih materijala.

5. VEZIVA U NANOSTRUKTURIRANIM TVRDIM METALIMA

Veziva u nanostrukturiranim tvrdim metalima su nužna kako bi se stvorila duktilna faza tijekom procesa sinteriranja. Najčešće korišteni vezivni materijal je kobalt (Co) zbog omogućavanja bolje topivosti WC i boljih mehaničkih svojstava od nikla i željeza. Co posjeduje heksagonsku kristalnu rešetku do 417 °C, a iznad te temperature nastupa kristalna FCC strukturna modifikacija. Nakon sinteriranja Co se zbog raspada karbida zadržava u FCC strukturi te se uslijed zaostalih naprezanja lokalno pretvara u HCP strukturu [6].
Dodatne prednosti Co nad svim ostalim elementima veziva u tvrdim metalima su sljedeće: visoko talište (1493 °C), dobra mehanička svojstva pri visokim temperaturama, na 1275 °C Co formira tekuću fazu s WC pri čemu se eliminiraju defekti (pore) tijekom sinteriranja, navedena temperatura taljenja je niža od temperatura taljenja Co i WC pojedinačno, uslijed navedene lokalne pretvorbe u HCP strukturu nakon sinteriranja, postižu se izvrsna mehanička svojstva, poboljšana žilavost dobiva se korištenjem praha iznimno sitne granulacije (nanočesticama) [23].

5.1 Razlozi istraživanja veziva

Kobalt (Co) kao vezivo nesumnjivo ostvaruje najbolja mehanička svojstva u nanostrukturiranim tvrdim metalima, no sve su češća istraživanja uporabe ostalih alternativnih veziva. Kroz nastavak ovog poglavlja navesti će se razlozi reduciranja udjela kobalta ili njegovog potpunog uklanjanja iz nanostrukturiranih tvrdih metala:

- Visoka cijena uslijed nestašice Co na tržištu pri čemu su u slabije razvijenim zemljama rude Co manje dostupne.
- Nemogućnost ispunjavanja sve većih industrijskih zahtjeva otpornosti na koroziju i otpornosti na trošenje.
- Co je toksičan i kancerogen. Tijekom same proizvodnje Co stvaraju se toksični Co^{2+} ioni koji mogu uzrokovati plućne bolesti kod radnika u postrojenju. Prema istraživanjima kombinacija Co i WC rezultira još većom opasnošću od razvijanja plućnih bolesti [24].

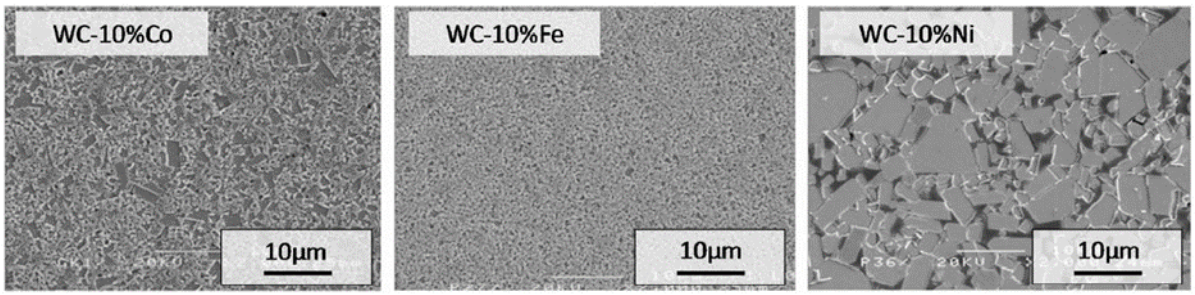
Otrovanje kobaltom postiže se uglavnom udisanjem i dodirom s kožom. Dugoročne posljedice na zdravlje čovjeka uslijed utjecaja kobalta su alergijske reakcije na koži i respiratorne alergijske posljedice, upala pluća (koja u najgorim slučajevima uzrokuje preranu smrt), problemi s radom srca (kardiomiopatija) te poremećaji u radu štitnjače. Eksperimentalno potvrđeni simptomi kod životinja, koji još nisu potvrđeni kod ljudi, su veći rizik za dobivanje raka pluća te posljedice na reproduktivni sustav, osobito kod muškaraca [25].

Program Europske unije *REACH* (*Regulation on chemicals and their safe use*) prepoznao je Co i njegove spojeve kao potencijalno opasne za zdravlje te je u budućnosti moguća ograničena primjena Co i/ili njegovih spojeva [26].

5.2 Vrste alternativnih veziva

5.2.1 Fe-Ni-Co veziva

Najčešća alternativa korištenju kobalta su nikal i željezo. Problem korištenja nikla je što ima puno manju mogućnost gomilanja dislokacija nužnih za porast vrijednosti mehaničkih svojstava dok je problem korištenja željeza tendencija stvaranja martenzita tijekom intenzivnog hlađenja. Međutim, kombinacijom ta tri metala mogu se dobiti veziva zadovoljavajućih karakteristika [6]. na slici 5.2 prikazana je usporedba mikrostruktura tvrdih metala s 10% Co, 10% Fe i 10%.

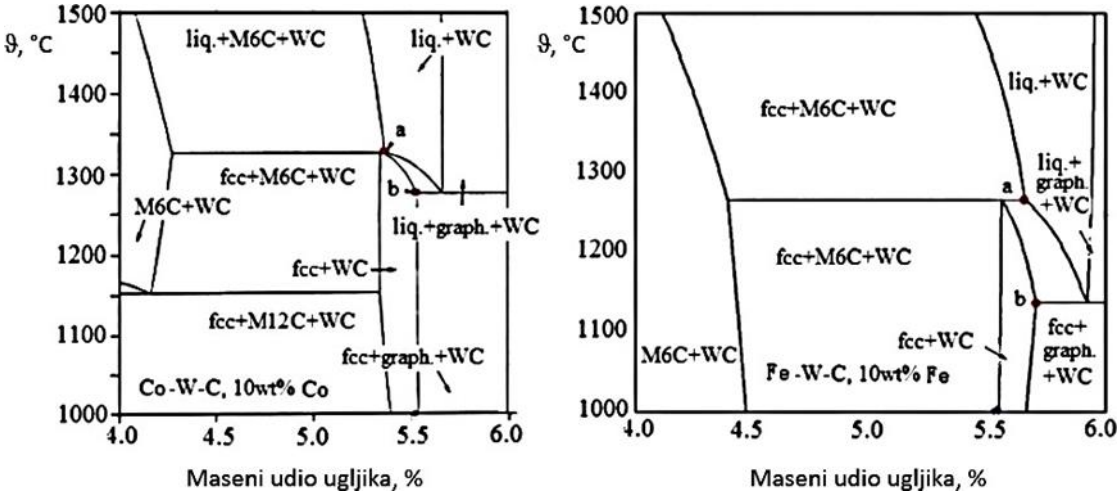


Slika 5.1 Usporedba mikrostruktura tvrdih metala s različitim vezivima [6]

5.2.2 WC-Fe sustavi

Željezo (Fe) se kao moguće vezivo promatralo već od prvih patenata tvrdih metala 1920-ih godina [27]. Uslijed različitih temperatura prijelaza iz jedne u drugu fazu sinteriranje tvrdih metala s dodatkom Fe se odvija pri nižim temperaturama i rezultira sitnijom veličinom zrna karbidne faze te posljedično finijom mikrostrukturom [6]. Također, mogućnost postizanja boljih mehaničkih svojstava toplinskom obradom, netoksičnost i niska cijena su bili dodatni razlog za istraživanje korištenja Fe kao veziva u tvrdim metalima [27].

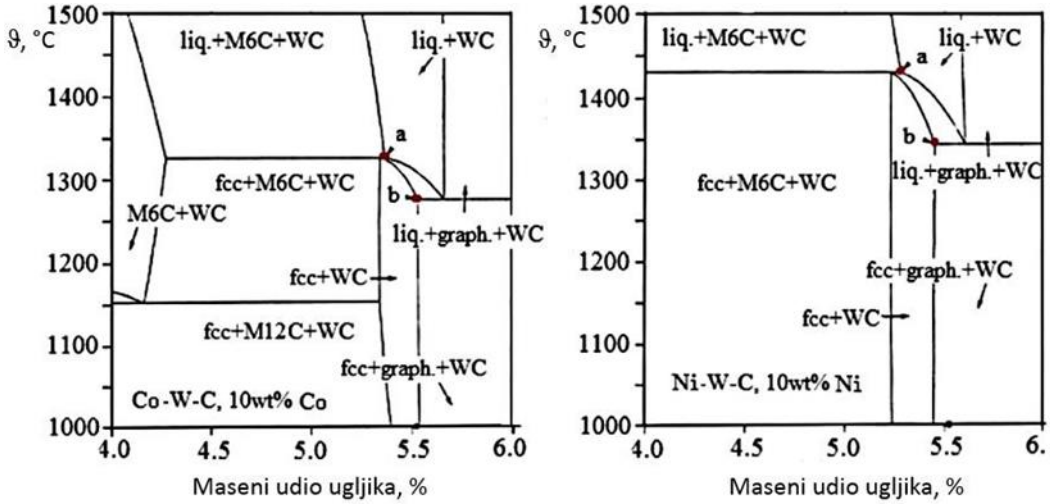
Međutim, nakon objavljivanja prvog ternarnog dijagrama Fe-W-C dokazano je da je željezo sklono stvaranju η – faze (M_6C) zbog visokog afiniteta ugljika prema željezu. Stvaranje η – faze značajno pogoršava mehanička svojstva tvrdih metala. Savojna čvrstoća tvrdih metala koje koriste isključivo Fe kao vezivo doseže 40-60 % vrijednosti savojne čvrstoće standardnih WC-Co sustava. Iako je utvrđeno da se η – faza može izbjeći optimalnim udjelom ugljika, svojstva WC-Fe tvrdih metala su i tada inferiornija od onih WC-Co sustava. Kako bi se uklonila mogućnost stvaranja η – faze i grafita, potrebno je postići vrlo precizan udio ugljika u svrhu postizanja dvofazne strukture WC-Fe. Na slici 5.3 prikazana je usporedba faznih dijagrama WC-Co i WC-Fe u ovisnosti o udjelu ugljika i temperaturi. Maseni udio veziva u oba slučaja je 10%. Točke a i b na slici predstavljaju minimalnu i maksimalnu vrijednost udjela ugljika pri kojoj se ostvaruje dvofazna struktura WC+vezivo. Vidljivo je da je horizontalna udaljenost između točaka a i b (maseni udio ugljika) kod WC-Fe sustava gotovo neznatna te je stoga izrazito teško postići mikrostrukturu bez η – faze ili grafita. Uz navedene negativne strane Fe posjeduje slabu otpornost na koroziju te je slabija topivost WC u Fe što u konačnici željezo kao samostalno vezivo čini neprikladnim [27].



Slika 5.2 Usporedba faznih dijagrama WC-Co i WC-Fe [27]

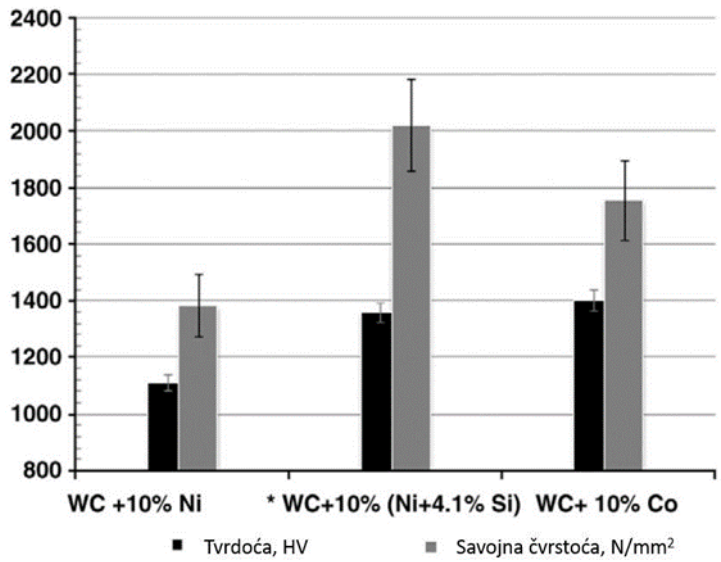
5.2.4 WC-Ni sustavi

Nikal (Ni) sadrži sličnu strukturu i svojstva kobaltu te je stoga uporaba Ni kao alternativnog veziva istraživana od prvih patenata tvrdih metala [27]. Korištenjem nikla postiže se grublja mikrostruktura zbog bolje topivosti WC u Ni. Bolja korozijska postojanost Ni od Co rezultirala je korištenjem WC-Ni (s ili bez kobalta) tvrdih metala u proizvodima gdje se osim izrazitih mehaničkih svojstava tražila i kemijska postojanost [6]. Također, prednosti nikla uključuju i nižu cijenu, manji utjecaj na okoliš i bolju otpornost na abraziju. Nasuprot problemu postizanja optimalnog masenog udjela ugljika u WC-Fe tvrdim metalima WC-Ni sustavi imaju čak i veći raspon između minimalne i maksimalne vrijednosti masenog udjela ugljika od standardnih WC-Co sustava (slika 5.4) [27].



Slika 5.3 Usporedba faznih dijagrama WC-Co i WC-Ni [27]

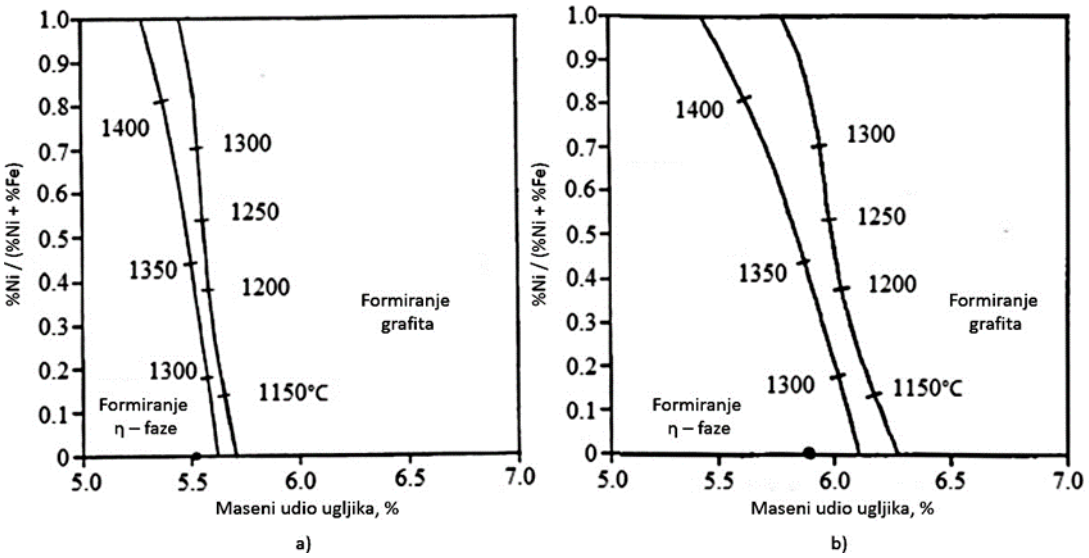
Unatoč tomu što je parametar kristalne rešetke nikla (0,352 nm) vrlo sličan onomu od kobalta (0,354 nm), nikal niti na jednoj temperaturi ne posjeduje transformaciju kristalne rešetke iz FCC u HCP poput kobalta. Upravo ta transformacija doprinosi poboljšanju mehaničkih svojstava u tvrdim metalima s kobaltom kao vezivom. WC-Ni sustavi stoga posjeduju slabija mehanička svojstva od standardnih WC-Co tvrdih metala (do 80% vrijednosti tvrdoće i savojne čvrstoće uz optimalan udio ugljika). Osim postizanja slabijih mehaničkih svojstava tvrdi metali s Ni kao vezivom zahtijevaju višu temperaturu sinteriranja i dulje vrijeme sinteriranja. Iako se Ni tali na nižoj temperaturi od Co (Ni - 1455 °C, Co - 1495 °C), sinteriranje se provodi na višim temperaturama kako bi se postigla zadovoljavajuća gustoća. Dulje vrijeme i viša temperatura sinteriranja nisu isključivo ekonomski negativni čimbenici, već se time povećava vjerojatnost za precipitaciju grafita u peći. Pri temperaturi sinteriranja tlak pare nikla je otprilike deset puta veći od tlaka pare kobalta što u primjeni uzrokuje gubitak od oko 10% Ni tijekom procesa sinteriranja [27].
Prevladavanje problema slabijih mehaničkih svojstava može se riješiti smanjenjem rasta zrna tijekom sinteriranja ili dodavanjem ultra finih do nano karbida koji djeluju kao inhibitori rasta zrna [6]. Također, bolja mehanička svojstva tvrdih metala s Ni vezivom mogu se postići dodatkom silicija (Si) (slika 5.5). Na slici se uočavaju inferiorna tvrdoća i savojna čvrstoća tvrdih metala koje posjeduju isključivo Ni kao vezivo, ali s dodatkom Si tvrdoća postiže približno jednake vrijednosti, dok je savojna čvrstoća superiorna konvencionalnim WC-Co sustavima. Dodatkom kroma (Cr) u WC-Ni sustave korozijska postojanost tvrdih metala se može znatno poboljšati uz približno jednaka mehanička svojstva [28].



Slika 5.4 Utjecaj Si dodatka u WC-Ni tvrdim metalima [28]

5.2.5 WC-Fe-Ni sustavi

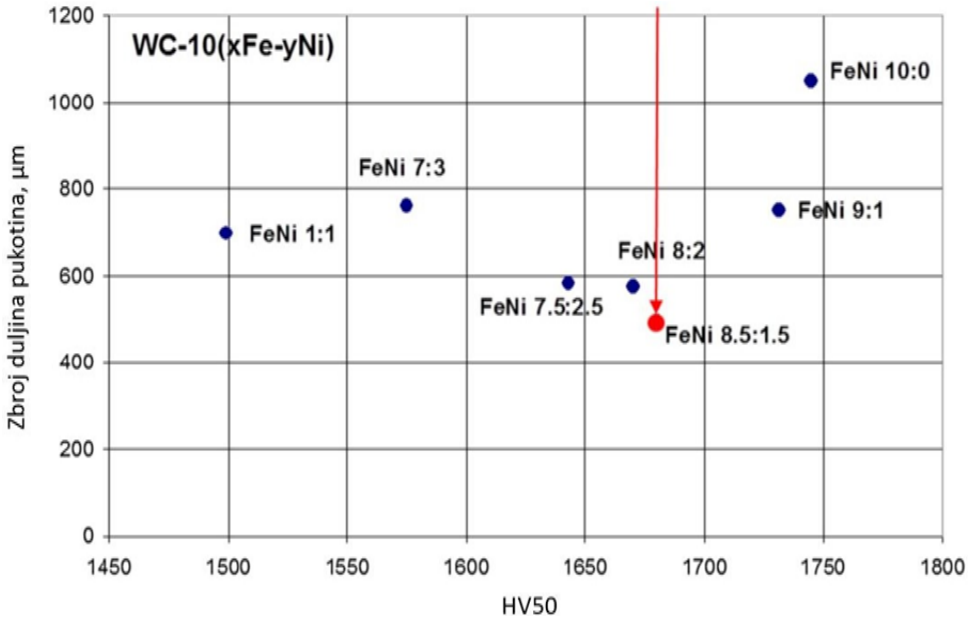
Kombinacija Fe-Ni u tvrdim metalima prvi put je uspješno implementirana 1957. godine. Istraživanja su pokazala kako mehanička svojstva uvelike ovise o prisutnosti η – faze ili slobodnog ugljika. Kako bi se izbjegle navedene faze i postigla optimalna dvofazna struktura, potrebno je bilo istražiti Fe-Ni-W-C dijagram. Na slici 16 prikazana je projekcija Fe-Ni-W-C dijagrama za 10% (slika 16a) i 20% (slika 5.6) masenog udjela veziva. Na apscisi je određeni maseni udio ugljika, dok je na ordinati prikazan relativni maseni udio Ni u odnosu na ukupni maseni udio veziva. Na oba dijagrama područje između linija predstavlja traženu dvofaznu mikrostrukturu. Ukoliko je udio ugljika premali, postoji opasnost od formiranja η – faze, odnosno pri prevelikom udjelu ugljika dolazi do formiranja grafita. Vidljivo je i da se povećanjem masenog udjela Ni smanjuje potreban maseni udio ugljika za postizanje dvofazne mikrostrukture pri sinteriranju [27].



Slika 5.5 Fe-Ni-W-C dijagrami za različiti udio veziva [27]

2014. godine Schubert i suradnici analizirali su optimalan omjer Fe:Ni u WC-Fe-Ni. Na slici 5.7 prikazana je ovisnost zbroja duljine pukotina uslijed utiskivanja indentora o tvrdoći po Vickers metodi. Poželjnija je što manja vrijednost zbog zbroja duljina pukotina koje su obrnuto proporcionalne žilavosti materijala. Prema provedenim ispitivanjima uzoraka koji sadrže 10% veziva u različitim omjerima pokazalo se kako je omjer Fe:Ni = 8,5 : 1,5 optimalan. Žilavost WC-Fe-Ni sustava koji sadrži 10% veziva povećava se s većim udjelom Fe sve do spomenutog omjera. Nadalje, pri manjem masenom udjelu nikla (Ni) povećava se tvrdoća no vrijednosti žilavosti više nisu zadovoljavajuće.

Ovaj fenomen Schubert je pojasnio transformacijom veziva prilikom indentacije u martenzitnu mikrostrukturu obzirom da je pri navedenom omjeru vezivo u potpunosti u austenitnoj fazi iz koje je moguće postići transformaciju kristalne rešetke [29].

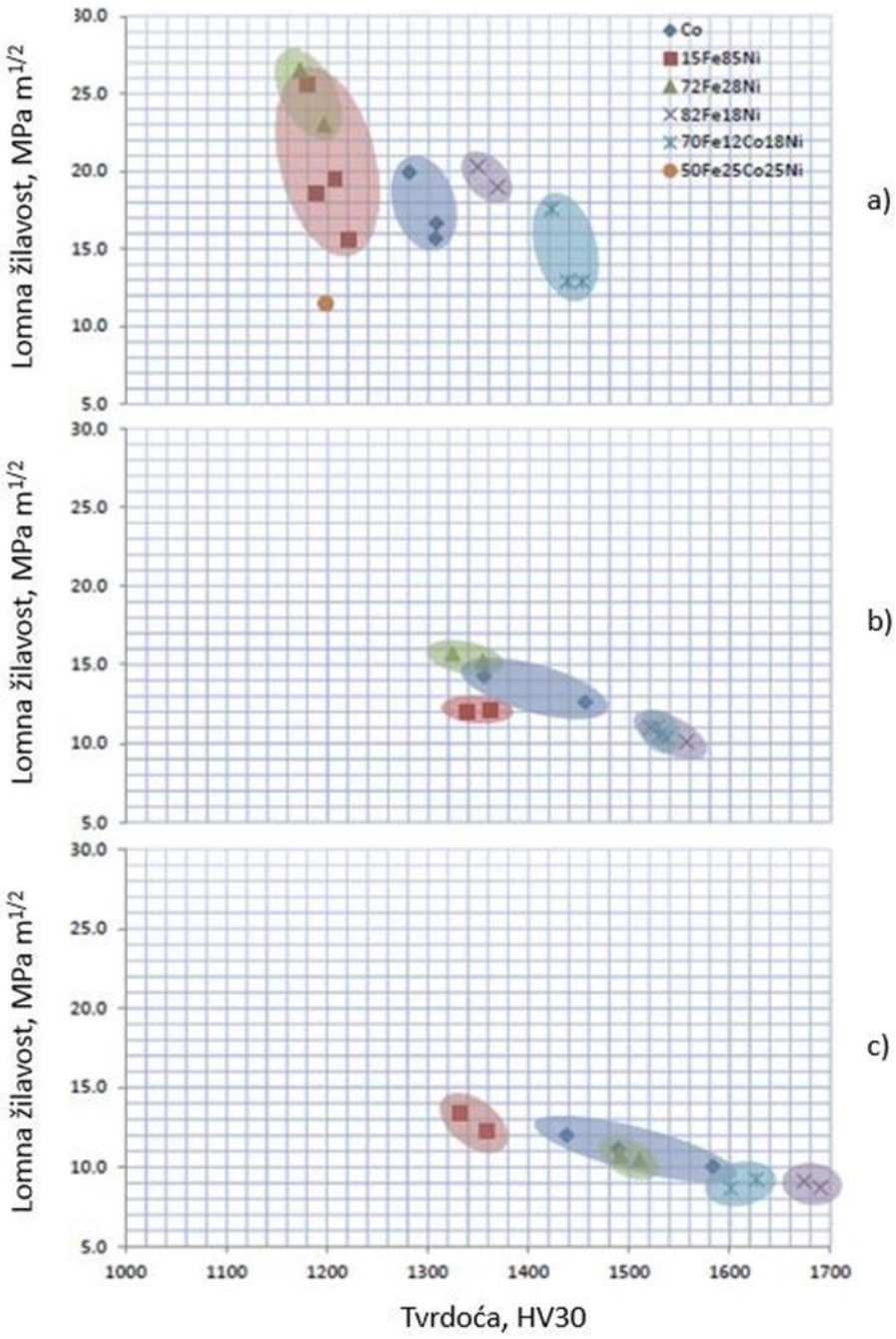


Slika 5.6 Ovisnost mehaničkih svojstava WC-Fe-Ni sustava o omjeru Fe:Ni [29]

5.2.6 WC-Fe-Ni-Co sustavi

Veziva nanostrukturiranih tvrdih metala obuhvaćaju parcijalnu zamjenu kobalta (Co) u WC-Fe-Ni-Co sustavima. Podaci mehaničkih svojstava za šest raznovrsnih nanostrukturiranih tvrdih metala objavljena su 2014. godine. Mehanička svojstva kao što su tvrdoća i lomna žilavost ispitana su na nanostrukturiranih tvrdim metalima sa 10%, 15% te 20% masenog udjela veziva vidljivi na slici 5.8. Spomenuti nanostrukturirani tvrdi metali imaju sljedeći kemijski sastav veziva:

a) 100% Co,
b) 15% Fe, 85% Ni,
c) 72% Fe, 28% Ni,
d) 82% Fe, 18% Ni,
e) 70% Fe, 12% Co, 18% Ni,
f) 50% Fe, 25% Co, 25% Ni, [24].



Slika 5.7 Mehanička svojstva tvrdih metala u ovisnosti o udjelu i vrsti veziva [24]

Maseni udio veziva: a) 20%, b) 15%, c) 10%

Usporedni prikaz mehaničkih svojstava navedenih tvrdih metala za različiti maseni udio veziva potvrđuje da se svojstva tvrdih metala nejednoliko mijenjaju za različite kemijske sastave. Na slici 5.8 a) vidljivo je da WC-20(15Fe85Ni) i WC-20(72Fe28Ni) postižu niže vrijednosti tvrdoće od standardnih WC-20Co tvrdih metala, ali i više vrijednosti lomne žilavosti. Pritom je WC-20(72Fe28Ni) žilaviji od WC-20(15Fe85Ni) što upućuje da se
povišenjem udjela Fe do 72% povisuje vrijednost žilavosti uz približno jednaku tvrdoću. Više vrijednosti tvrdoće od standardnih tvrdih metala postižu WC-20(82Fe18Ni) i WC-20(70Fe12Co18Ni). Iako su izmjerene vrijednosti tvrdoće WC-20(70Fe12Co18Ni) najviše, WC-20(82Fe18Ni) postiže najbolju kombinaciju svojstava (viša tvrdoća i žilavost od standardnih tvrdih metala) što je rezultat optimalne mikrostrukture za martenzitnu transformaciju. WC-20(50Fe25Co25Ni) sadrži najlošiju kombinaciju mehaničkih svojstava što pokazuje da WC-Fe-Ni-Co sustavi nisu uvijek superiorni ostalim tvrdim metalima s alternativnim vezivima [24].

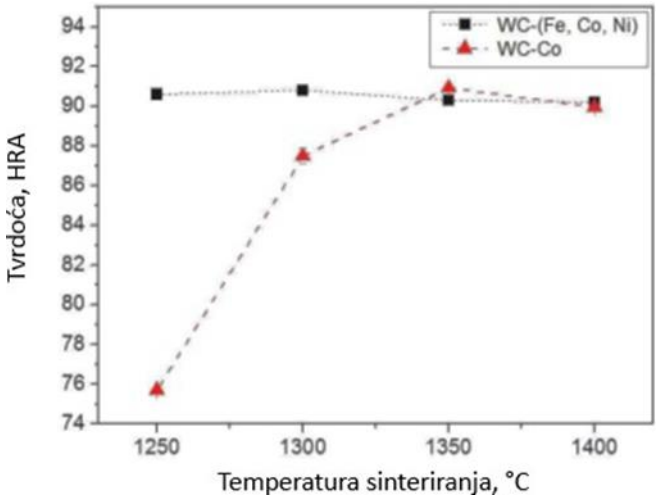
Slike 5.8 b) i 5.8 c) prikazuju da WC-15(82Fe18Ni) i WC-10(82Fe18Ni) pri nižim masenim udjelima veziva (15% i 10%) postižu najviše vrijednosti tvrdoće uz približno jednake vrijednosti lomne žilavosti kao i WC-20(70Fe12Co18Ni). Vrijednosti tvrdoće WC- 10(72Fe28Ni) značajno su porasle što je popraćeno značajnim padom vrijednosti lomne žilavosti. Sa smanjenjem udjela veziva svim tvrdim metalima su vrijednosti tvrdoće porasle, dok su se vrijednosti lomne žilavosti smanjile, međutim međusobna ovisnost mehaničkih svojstava o udjelu veziva je drugačija za različite kemijske sastave [24].

Kako bi se utvrdila međusobna povezanost između temperature sinteriranja nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co tvrdih metala i njihovih mehaničkih svojstava, Chang i suradnici proveli su ispitivanja tvrdoće, savojne čvrstoće i lomne žilavosti te ih usporedili sa nanostrukturiranim WC-Co tvrdim metalima. Udio veziva iznosio je 15% (11,62% Fe, 3,02% Ni, 0,36% Co za Fe-Ni-Co vezivo te 15% Co za WC-Co). Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 5.9, 5.10 i 5.11 [30].

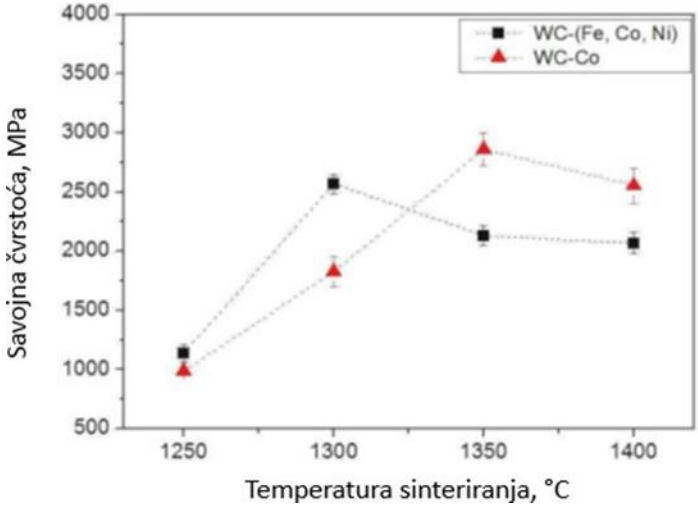
Na slici 5.9 vidljivo je da su vrijednosti tvrdoće približno jednake za različite temperature sinteriranja WC-Fe-Ni-Co, dok tvrdoća WC-Co uvelike ovisi o precizno odabranoj temperaturi sinteriranja. Također, kod navedenih tvrdih metala pri optimalnoj temperaturi sinteriranja vrijednosti tvrdoće su približno jednake što se može pripisati nanostrukturiranom WC-Fe-Ni-Co s pažljivo odabranim kemijskim sastavom [30].

Slika 5.10 prikazuje usporedbu savojne čvrstoće za iste tvrde metale pri različitim temperaturama sinteriranja. Utjecaj temperature sinteriranja značajan je u oba slučaja, a WC- Co sustav prikazuje nešto višu maksimalnu vrijednost savojne čvrstoće [30].

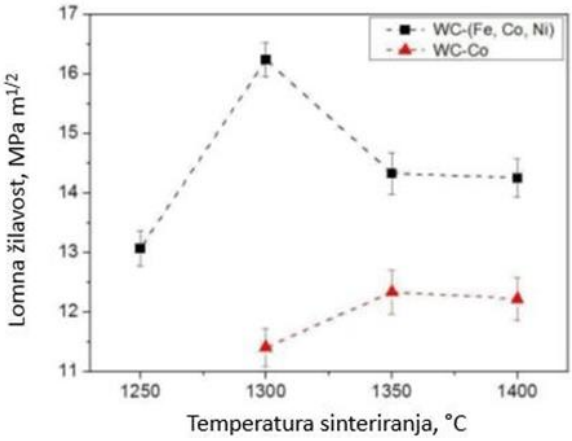
Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja za navedene tvrde metale prikazana je na slici 5.11. Vidljivo je da WC-Fe-Ni-Co sustav postiže značajno bolju lomnu žilavost od WC-Co sustava pri bilo kojoj temperaturi sinteriranja. Također, uzevši u obzir sva tri opisana svojstva, može se zaključiti kako su optimalne temperature sinteriranja za WC-Fe-Ni-Co 1300 °C, odnosno 1350 °C za WC-Co. Ukoliko se zanemari mala razlika u savojnoj čvrstoći, može se ustvrditi kako nanostrukturirani WC-Fe-Ni-Co posjeduje superiorna mehanička svojstva u odnosu na nanostrukturirani WC-Co [30].



Slika 5.8 Usporedba tvrdoće nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [30]



Slika 5.9 Usporedba savojne čvrstoće nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [30]



Slika 5.10 Usporedba lomne žilavosti nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [30]

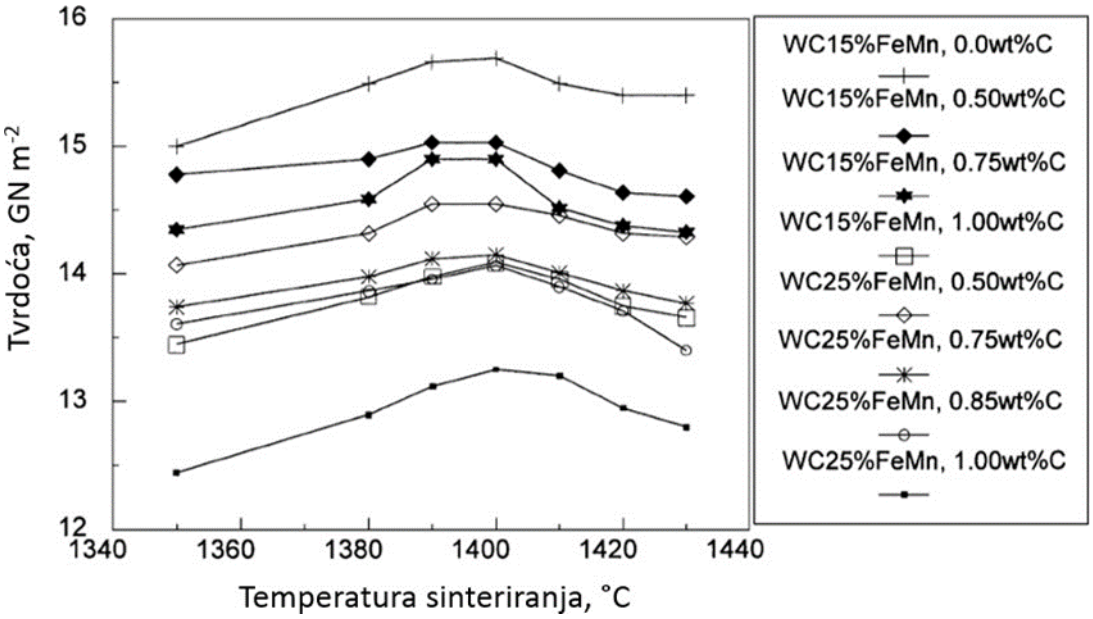
5.2.7 Fe-Mn veziva

Mangan (Mn) u Fe-Mn vezivima poput Ni stabilizira austenitnu fazu (koja je potrebna za transformaciju u martenzit pri sinteriranju) te je jeftiniji od Ni. Fe-Mn legure posjeduju visoku čvrstoću i otpornost na trošenje, a za razliku od Co u potpunosti su netoksični [27].
Hanyaloglu i suradnici ispitali su mehanička svojstva tvrdih metala s Fe-Mn vezivom pri čemu je udio Mn u vezivu 13,5%. Rezultati su uspoređeni s WC-Co tvrdim metalima pri čemu su ispitani uzorci s 15% i 25% veziva. WC-Fe-Mn tvrdim metalima je nadodano i 0,5% ugljika kako bi se izbjeglo formiranje η – faze. Tablica 7 prikazuje dobivene rezultate lomne žilavosti i tvrdoće. Mehanička svojstva WC-Fe-Mn sustava pokazuju znatno bolje vrijednosti lomne žilavosti i tvrdoće [34].

Tablica 5.1 Usporedba mehaničkih svojstava WC-Co i WC-Fe-Mn tvrdih metala [34]

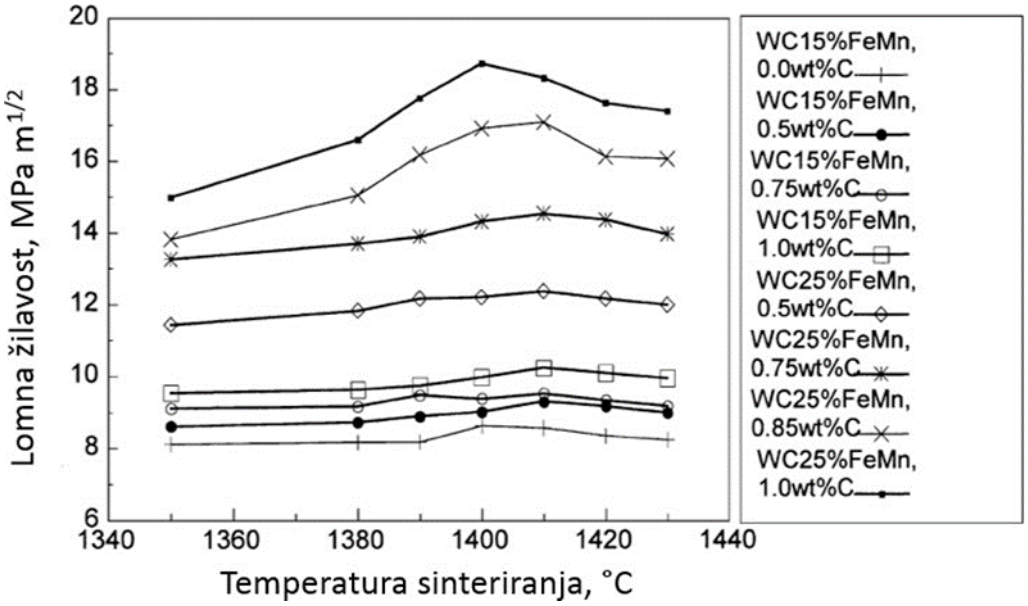
Vezivo	**Lomna žilavost, MPa m$^{1/2}$**	**Tvrdoća po Vickeru, GN m^{-2}**
15% Co	7-8	**11**
25% Co	14-17	**8**
15% Fe-Mn	15	**15**
25% Fe-Mn	**20**	**14**

U istraživanju je provedena usporedba mehaničkih svojstava za različite temperature sinteriranja i različite udjele dodatka ugljika WC-Fe-Mn tvrdih metala kako bi se pronašla optimalna kombinacija. Slika 5.12 prikazuje rezultate ispitivanja tvrdoće, dok slika 5.13 prikazuje rezultate ispitivanja lomne žilavosti [34].



Slika 5.11 Rezultati ispitivanja tvrdoće WC-Fe-Mn tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i masenom udjelu dodatka ugljika [34]

Ispitivanjem tvrdoće došlo se do rezultata koji ukazuju na opću sklonost rasta tvrdoće kod WC-Fe-Mn sustava koji sadrži manji udio veziva i manji dodatak ugljika. Najpogodnija temperatura sinteriranja je 1400 °C zato što se pri toj temperaturi postižu maksimalne vrijednosti tvrdoće.



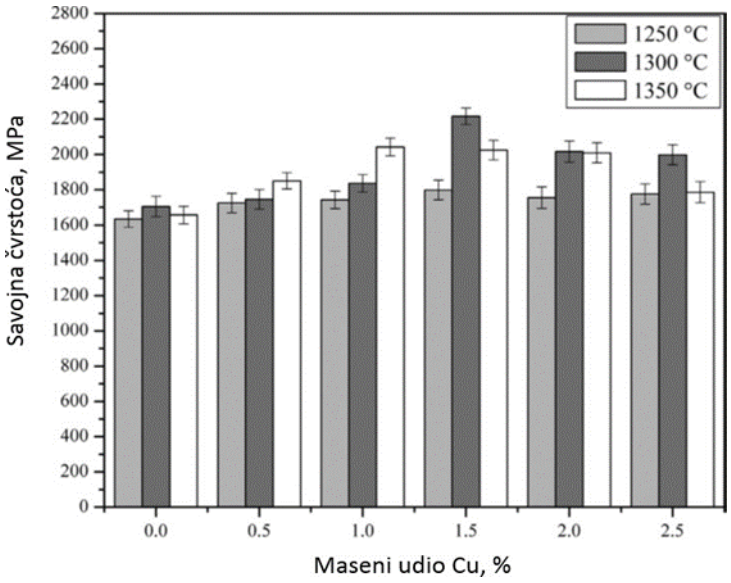
Slika 5.12 Rezultati ispitivanja lomne žilavosti WC-Fe-Mn tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i masenom udjelu dodatka ugljika [34]

Nasuprot tvrdoći lomna žilavost raste s povećanim udjelom veziva te s većim dodatkom ugljika čime se uklanja η – faza. Najbolja kombinacija svojstava postignuta je pri sinteriranju na 1400 °C i dodatkom 0,75% ugljika za WC-15%FeMn, odnosno dodatkom 0,85% ugljika za WC-25%FeMn [34].

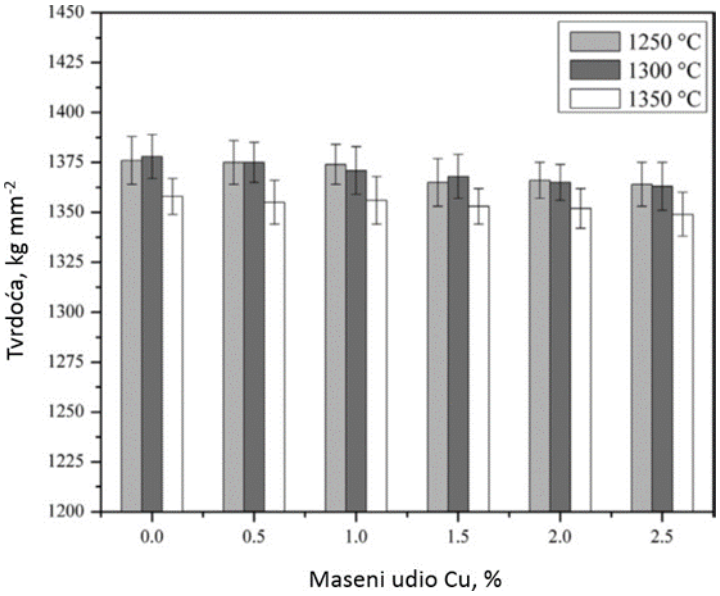
Iako su Fe-Mn veziva prema prikazanom čak i superiorna Co, proces dobivanja WC-Fe-Mn tvrdih metala je kompleksan i zahtijeva izrazitu preciznost tijekom sinteriranja kako bi se optimalnim dodatkom ugljika izbjegla η – faza [34].

5.2.8 Fe-Cu veziva

Zhao i suradnici istražili su mogućnost dodatka bakra (Cu) u WC-Fe sustave. Analizirani su uzorci šest različitih kemijskih sastava s masenim udjelom veziva 10% pri čemu je udio Cu varirao u rasponu 0 - 2,5 wt.%. Također, uzorci svakog kemijskog sastava sinterirani su na 1250 °C, 1300 °C i 1350 °C. Dodatkom Cu dolazi do postizanja više gustoće i viših vrijednosti savojne čvrstoće nego kod WC-Fe tvrdih metala (slika 5.14). Vrijednosti tvrdoće (slika 5.15) se pritom nisu znatno promijenile što upućuje na pozitivan utjecaj Cu na mehanička svojstva. Pri sinteriranju dodatak Cu djeluje pozitivno jer smanjuje temperaturu taljenja Fe-Cu pa WC-Fe-Cu sustavi sadrže više tekuće faze nego WC-Fe sustavi [35].



Slika 5.13 Savojna čvrstoća WC-Fe-Cu sustava za različiti maseni udio Cu [35]

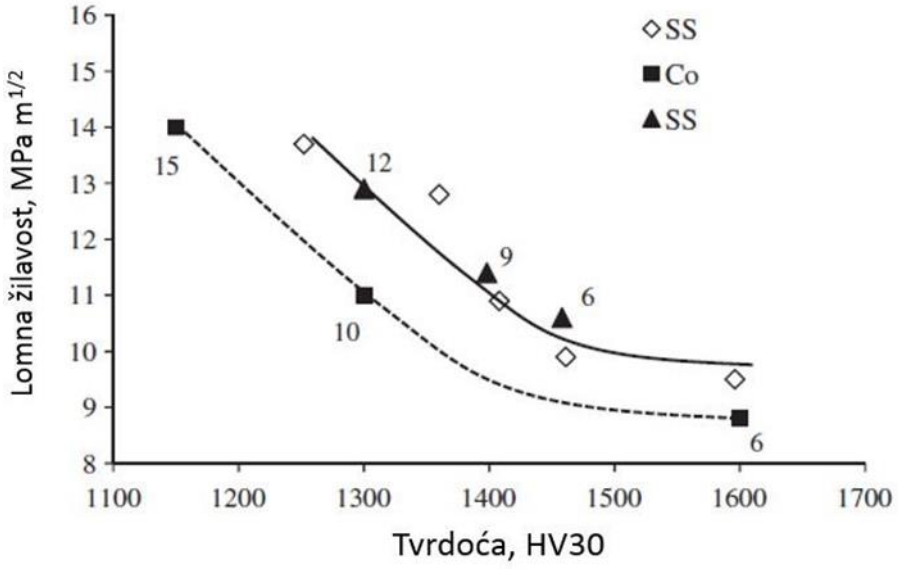


Slika 5.14 Tvrdoća WC-Fe-Cu sustava za različiti maseni udio Cu [35]

5.2.9 Veziva od nehrđajućeg čelika

Nehrđajući čelici zbog izvrsne korozijske postojanosti, otpornosti na trošenje i dobre lomne žilavosti ukazuju na mogućnost poboljšanja svojstava standardnih tvrdih metala. Marques i suradnici ispitali su mogućnost postizanja WC-AISI304 tvrdih metala sinteriranjem u vakuumu. Sinteriranje je uspješno provedeno uz postizanje visoke relatvne gustoće (96-99%). Unatoč prisutnosti η – faze ispitivanja mehaničkih svojstava WC-AISI304 tvrdih metala pokazuju da su vrijednosti tvrdoće i lomne žilavosti superiornije standardnim WC-Co sustavima. Slika 5.16 prikazuje usporedbu vrijednosti tvrdoće i lomne žilavosti za WC-AISI304 i WC-Co te projicirano ponašanje krivulje u

ovisnosti o udjelu veziva pri čemu su vrijednosti dobivene u navedenom radu označene bijelim likom, dok su one označene crnim likovima preuzete iz literature. Brojevi unutar grafa upućuju na udio veziva u materijalu [36].
Budući da su rezultati istraživanja pokazali kako veziva od nehrđajućeg čelika u tvrdim metalima uzrokuju bolja mehanička svojstva, bolju korozijsku postojanost te manju toksičnost, postoji mogućnost da uz daljnja istraživanja vezivo postigne komercijalnu primjenu u industriji nanostrukturiranih tvrdih metala [36].



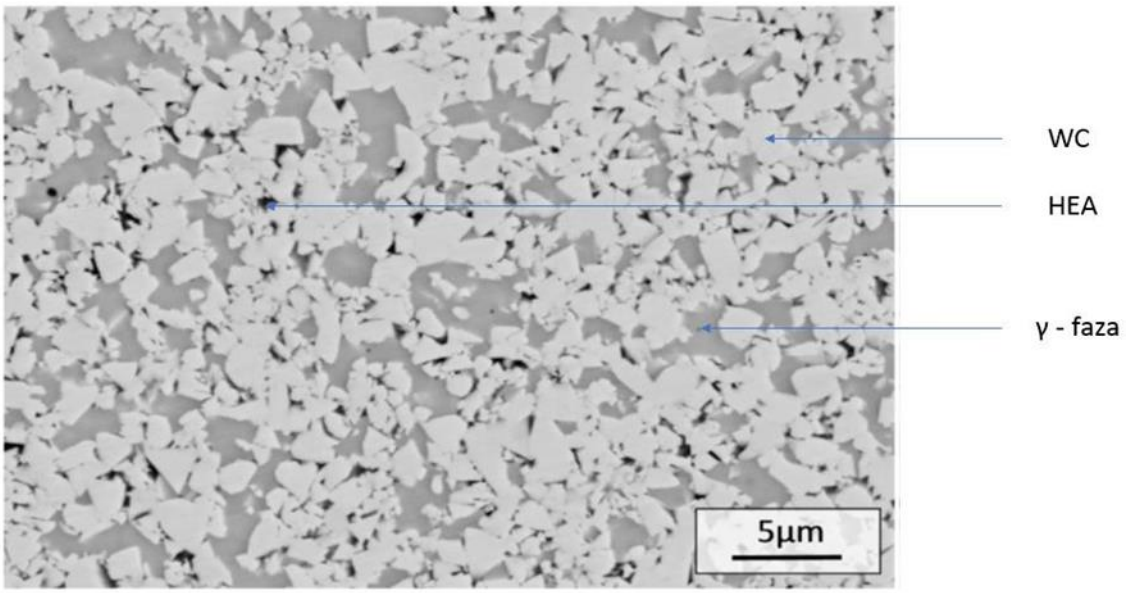
Slika 5.15 Usporedba mehaničkih svojstava WC-AISI304 i WC-Co [36]

5.2.10 Precipitacijski očvrsnuta veziva

Kako bi se postigla bolja mehanička svojstva konvencionalnih WC-Co sustava 1970.-ih godina ispitana je mogućnost toplinske obrade tvrdih metala. H. Jonsson je uspješno proveo postupak precipitacijskog očvrsnuća podvrgnuvši WC-Co tvrdi metal toplinskoj obradi pri temperaturama 500-800 °C u trajanju od 100h. Pritom su se izdvojile Co_3W nanočestice što je rezultiralo poboljšanim mehaničkim svojstvima [6].

5.2.11 Legure visoke entropije

Legure visoke entropije (eng. *High Entropy Alloys* – HEA) se definiraju kao legure s 5 ili više različitih elemenata koji tvore jednofaznu mikrostrukturu. Kod tvrdih metala HEA se može upotrijebiti kao vezivo koje se sastoji od Fe, Ni, Co, Cr i W te povremeno V i Mn. Također, u takvim tvrdim metalima mogu biti prisutni i karbidi i karbonitridi γ – faze poput Ti, Ta, Nb, Cr i W karbida i karbonitrida. Na slici 5.17 prikazana je SEM snimka WC-γ-HEA tvrdog metala gdje je HEA vezivo načinjeno od Co, Fe, Ni, Cr i W [6].

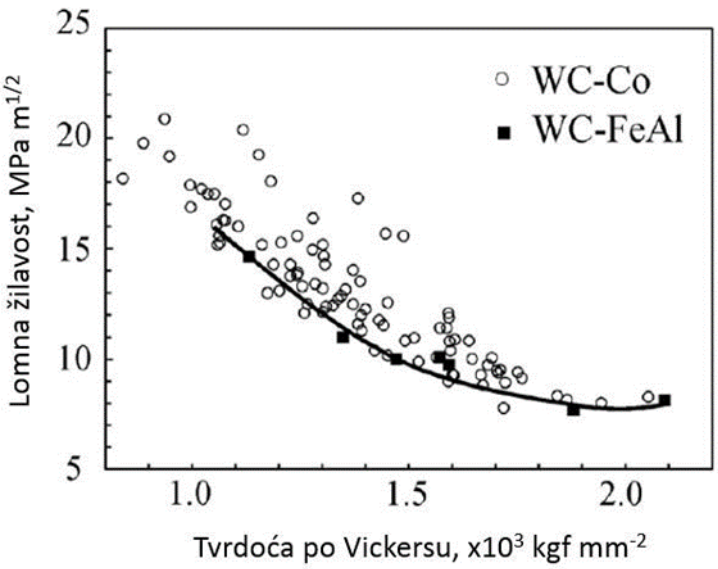


Slika 5.16 SEM prikaz mikrostrukture WC-γ-HEA tvrdog metala [6]

Iako se SEM prikaz ne razlikuje od standardnih WC-γ-Co tvrdih metala, EDS analizom je utvrđeno da se kemijski sastav u području veziva sastoji od: 5% Cr, 26% Fe, 34% Co, 32% Ni i 3% W što odgovara leguri visoke entropije [6]. Tvrdi metali s HEA vezivom pokazuju nešto veće vrijednosti tvrdoće od standardnih WC-Co tvrdih metala, međutim vrijednosti lomne žilavosti su znatno niže [37].

5.2.12 Fe-Al veziva

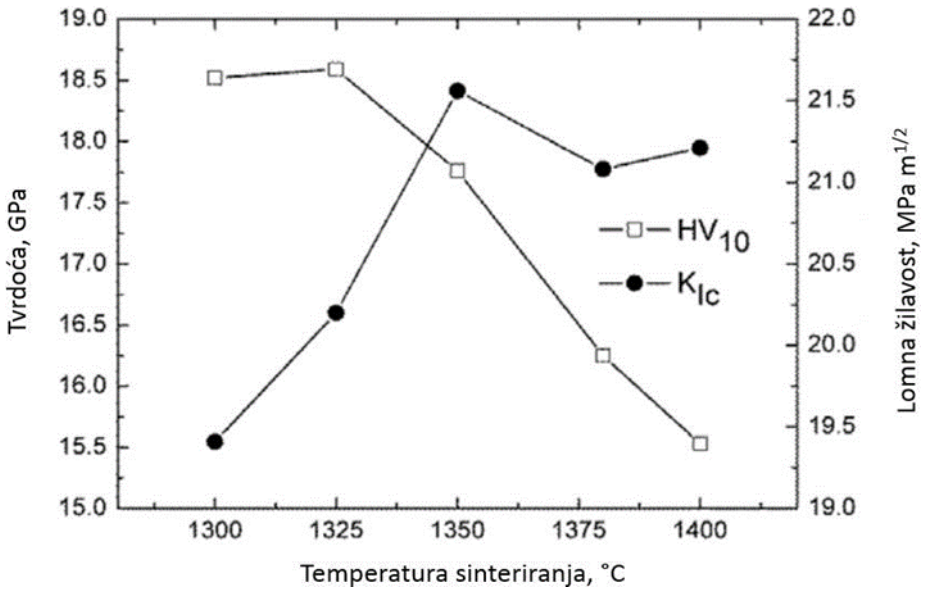
Željezni aluminidi (Fe-Al) posjeduju nisku gustoću, dobru korozijsku postojanost, dobru otpornost na trošenje i netoksični su. Ispitivanja mogućnosti sinteriranja pokazala su da Fe-Al može stvoriti tekuću fazu potrebnu za stvaranje WC-Fe-Al sustava [27].
Prilikom pripreme mješavine za sinteriranje prah dolazi u doticaj s kisikom što utječe na konačna svojstva tvrdog metala. Kisik u reakciji s prahom formira ugljični monoksid (CO) i/ili ugljični dioksid (CO_2) pri čemu se udio ugljika u tvrdom metalu reducira što dovodi do formiranja η – faze i posljedično lošijih mehaničkih svojstava. WC-Fe-Al sustavi dobiveni klasičnim sinteriranjem unatoč postizanju nešto bolje otpornosti na trošenje ne ostvaruju zadovoljavajuću gustoću, lomnu žilavost i savojnu čvrstoću [27].
Furushima i suradnici su ispitali mehanička svojstva WC-Fe-Al dobivenog novijim PECS (eng. *Pulsed Electric Current Sintering*) postupkom sinteriranja koji osigurava postizanje više relativne gustoće. Slika 5.18 prikazuje usporedbu lomne žilavosti i tvrdoće novog materijala i standardnog WC-Co tvrdog metala. Dobiveni rezultati prikazuju gotovo identična mehanička svojstva kao i WC-Co sustavi [38].



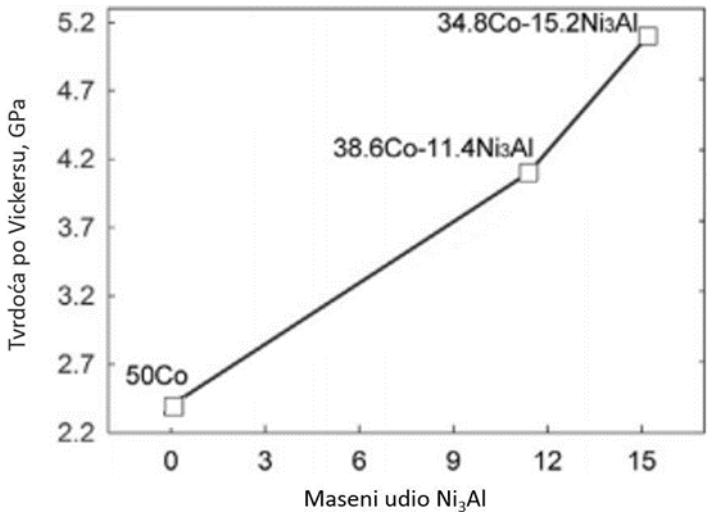
Slika 5.17 Usporedba lomne žilavosti i tvrdoće WC-Fe-Al i WC-Co [38]

5.2.13 Ni-Al veziva

Ni3Al je spoj koji se koristi u superlegurama za primjene pri visokim temperaturama uz iznimno dobra mehanička svojstva i korozijsku postojanost. Budući da se tvrdi metali najčešće koriste za (rezne) alate koji nerijetko djeluju na visokim temperaturama, prionulo se istraživanju Ni3Al kao veziva u tvrdim metalima. Istraživanja su pokazala da WC-Co-Ni-Al tvrdi metali s navedenim spojem posjeduju bolja mehanička svojstva pri visokim temperaturama te se tijekom trošenja tvrdi metal slabije raspada uslijed djelovanja Ni3Al precipitata [39]. Optimalno sinteriranje je presudan čimbenik za postizanje zadovoljavajućih mehaničkih svojstava (slika 5.19). Postupkom sinteriranja plazmom SPS (eng. *Spark Plasma Sintering*) na 1350 °C postignuta su najbolja mehanička svojstva [40]. Utjecaj masenog udjela Ni3Al na tvrdoću prikazan je na slici 5.20. Ispitana su 3 tvrda metala s ukupnim masenim udjelom veziva od 50%. Vidljivo je kako s većim udjelom Ni3Al u vezivu raste tvrdoća tvrdog metala [39].



Slika 5.18 Ovisnost mehaničkih svojstava WC-Fe-Ni-Al sustava o temperaturi sinteriranja [40]



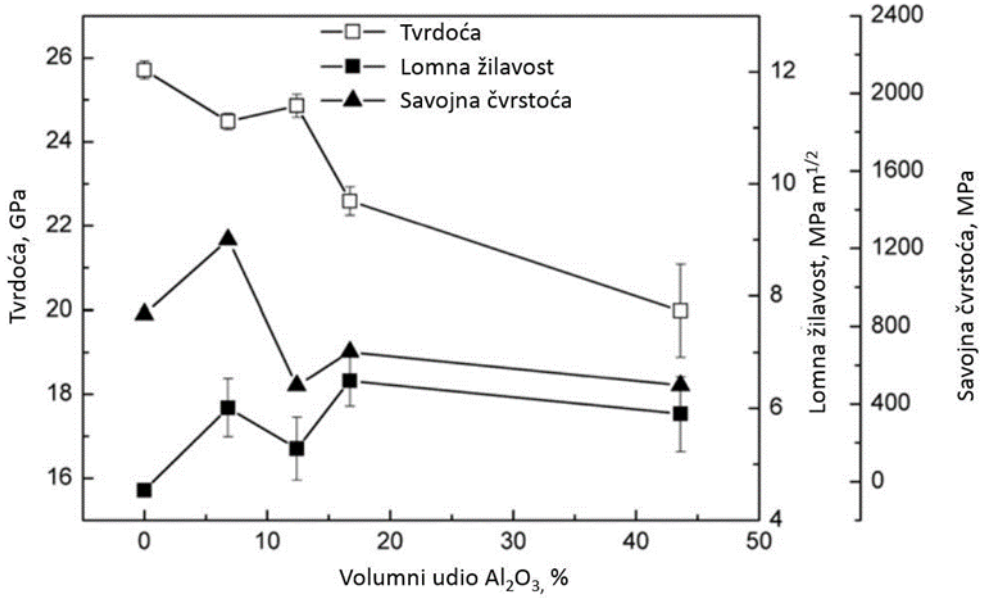
Slika 5.19 Ovisnost tvrdoće o masenom udjelu Ni3Al u vezivu [39]

5.2.14 Keramička veziva

U novije vrijeme pojavila se ideja korištenja keramičkih veziva u nanostrukturiranim tvrdim metalima. Primarno su istraživani aluminijev oksid (Al_2O_3), magnezijev oksid (MgO) i cirkonijev oksid (ZrO_2). Keramička veziva su ekonomičnija, posjeduju višu tvrdoću i korozijsku postojanost te bolja svojstva na visokim temperaturama [27].

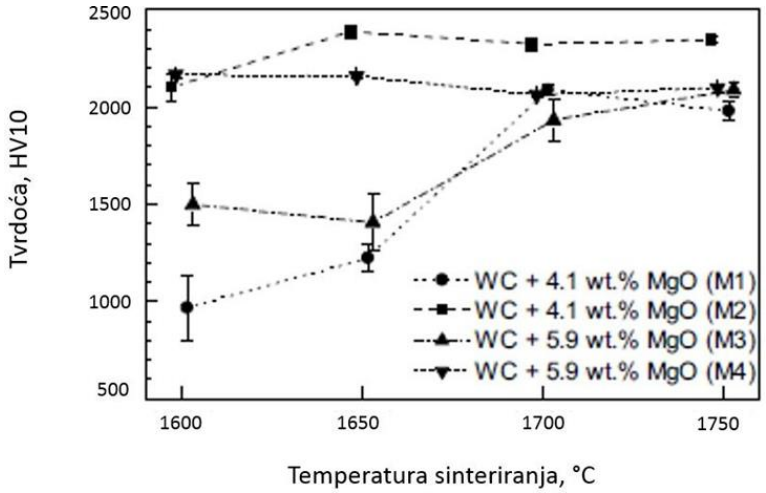
Implementacija Al2O3 u tvrde metale može spriječiti rast zrna karbida te poboljšati žilavost uz nepromijenjenu tvrdoću. Zheng i suradnici ispitali su mehanička svojstva tvrdih metala s Al_2O_3 vezivom dobivenih SPS postupkom sinteriranja za različiti udio veziva. Slika 5.21 pokazuje rezultate

ispitivanja pri čemu je vidljivo da se najbolja svojstva (visoka tvrdoća, lomna žilavost i savojna čvrstoća) postižu uz nizak udio veziva [41].



Slika 5.20 Ovisnost mehaničkih svojstava WC- Al2O3 tvrdih metala o volumnom udjelu veziva [41]

Tvrdi metali s MgO vezivom postižu različita svojstva u ovisnosti o pripremi mješavine. Radajewski i suradnici utvrdili su da se sinteriranjem čistih WC i MgO prahova postižu bolja mehanička svojstva od onih prethodno dobivenih kemijskom reakcijom. Na slici 5.22 vidljivo je kako višu tvrdoću postižu uzorci M2 i M4 koji su postignuti sinteriranjem čistih WC i MgO prahova. Također, utvrđeno je da optimalna temperatura sinteriranja iznosi 1650 °C te da je tvrdoća viša za uzorke s nižim masenim udjelom veziva (4,1 %). Rezultati ispitane lomne žilavosti potvrđuju da se s većim udjelom veziva (5,9%) povisuju vrijednosti lomne žilavosti za otprilike 10%. Mehanička svojstva WC-MgO sustava usporediva su s konvencionalnim WC-Co tvrdim metalima s malim udjelom Co [42].



Slika 5.21 Vrijednosti tvrdoće WC-MgO tvrdih metala za različite temperature sinteriranja [42]

Cirkonijev oksid (ZrO_2) posjeduje izvrsnu tvrdoću na visokim temperaturama (do 2600 HV10 na 1700 °C), izvrsnu korozijsku postojanost, toplinski je i električni izolator. Činjenica da se njegov koeficijent toplinskog rastezanja uvelike razlikuje od onog od WC, ukazuje na mogućnost poboljšanja svojstava transformacijom kristalne rešetke [27]. Malek i suradnici su ispitali mehanička svojstva u ovisnosti o udjelu veziva i temperaturi sinteriranja (tablica 5.2). Rezultati ispitivanja ukazuju da se najviše vrijednosti tvrdoće dobivaju pri sinteriranju na 1700 °C. Pri nižim temperaturama sinteriranja (1550 °C) tvrdoća raste s rastom udjela veziva uz nepromijenjenu lomnu žilavost [43].

Tablica 5.2 Vrijednosti tvrdoće i lomne žilavosti WC-ZrO2 tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i udjelu veziva [43]

Volumni udio ZrO_2, %	**Temperatura sinteriranja, °C**	**Tvrdoća, HV10**	**Lomna žilavost, MPa $m^{1/2}$**
5	1550	1806 ± 14	**6,0 ± 0,2**
10	1550	1932 ± 73	**6,0 ± 0,4**
5	1700	2398 ± 19	**5,4 ± 0,4**
10	1700	2138 ± 40	**5,8 ± 0,4**
5	1800	2215 ± 58	**5,7 ± 0,3**
10	**1800**	**1975 ± 25**	**6,2 ± 0,5**

5.2.15 Karbidi bez veziva

Karbidi bez veziva se sastoje samo od tvrde faze što omogućuje postizanje iznimne površinske hrapavosti pa se stoga mogu koristiti primjerice za mikroizvlačenje ili električne mikrouređaje. Kako bi se potigla teorijska gustoća, potrebno je primijeniti puno više temperature nego kod standardnih tvrdih metala. Također, kontrola rasta zrna je od velike važnosti jer se pri toplinskoj obradi mora koristiti isključivo sitni prah. Obzirom da takvi karbidi nemaju veziva, udio ugljika je izrazito bitan. Primjerice kod WC, nedostatak ugljika će rezultirati stvaranjem W_2C spoja s lošijim mehaničkim svojstvima, dok će višak ugljika doprinijeti stvaranju mikrostrukturnih defekata poput grafita. Iako se uporaba karbida bez veziva istraživala u raznim kombinacijama poput WC-TiC-TaC, WC-Cr_3C_2-VC i slično, njihova je uporaba izrazito ograničena zbog niske žilavosti [6].

5.2.16 Primjena alternativnih veziva

Konvencionalni WC-Co tvrdi metali najčešće se upotrebljavaju za izradu reznih alata, u alatima za rudarstvo, alatima koji se koriste pri bušenju nafte i tunela, alatima za obradu drva te alatima u građevinarstvu [44]. Budući da su tvrdi metali s alternativnim vezivima u intenzivnom procesu

istraživanja, industrijska proizvodnja takvih materijala je u samim počecima te se u skorije vrijeme očekuje rast proizvodnje. Najčešće komercijalno alternativno vezivo je Ni, a koristi se kod tvrdih metala koji imaju zahtjev na izvrsnu korozijsku postojanost. Tvrdi metali s alternativnim vezivima primjenjuju se u prehrambenoj industriji [45], medicinskoj industriji [46], petrokemijskoj industriji [47] te u rudarstvu [9].

6. METODIČKI DIO DIPLOMSKOG RADA

6.1 Opis razloga za obradu sadržaja zastupljenih u diplomskom radu

Sadržaji na temu „Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala“ nije zastupljen u ni jednom nastavnom programu. Premda bi uvođenje prethodno spomenutog sadržaja pridonijelo daljnjem razumijevanju osnova tehničkih, fizikalnih, kemijskih svojstava materijala, stjecanju temeljnih znanja, vještina i navika o mehaničkim, tehnološkim svojstvima te građi tvrdih metala te nanostrukturiranih tvrdih metala kao i njihovoj primjeni.

Navedeni sadržaj treba uvesti u nastavni program tehničkih stručnih škola kroz prvu godinu učenja predmeta „Tehnički materijali“. Kako se u nastavnim programima tehničkih stručnih škola u navedenom predmetu obrađuje tema „Vrste, svojstva i primjena materijala“ među kojima se nalazi podtema „Tvrdi metali“ moguće je uz nju uvesti i sadržaj koji je zastupljen u diplomskom radu. Tablični nastavni program ___ prikazan je u nastavku rada.

Materijali od kojih se izrađuju tehnički proizvodi koji posjeduju povoljna fizikalna svojstva tj. tehnička svojstva nazivaju se tehnički materijali. Tehnički materijali moraju biti pristupačni cijenom prerade i proizvodnje. Prerada materijala u gotove proizvode i poluproizvode te proizvodnja raznovrsnih dobara značajan je aspekt inženjerske djelatnosti. Kako bi se tehnički proizvodi i proizvodni sustavi mogli kreirati potrebno je znanje o svojstvima i unutarnjoj građi materijala zbog odabira optimalnog materijala i adekvatne tehnologije obrade za pojedini proizvod.

Svojstva materijala koja su važna za tehničku primjenu obuhvaćaju fizikalna svojstva-toplinski kapacitet, toplinska vodljivost, magnetičnost, modul elastičnosti, električna vodljivost itd., zatim kemijska, mehanička svojstva, korozijska postojanost, tribološka, tehnološka, ekološka i ekonomska svojstva. Neka od navedenih svojstva materijala ovise o obliku i dimenzijama ispitne epruvete, uvjetima ispitivanja, stanju materijala, mikrostrukturi itd. Nakon ugradnje materijala u proizvod vrše se određena ispitivanja eksploatacijskih svojstava proizvoda te ispitivanja ponašanja materijala u kompleksnim eksploatacijskim uvjetima.

S obzirom da se u bližoj budućnosti očekuje daljnje širenje komercijalne primjene nanostrukturiranih materijala te primanih i alternativnih veziva, preporuča se uvođenje sadržaja ovog diplomskog rada u nastavni program kako bi na vrijeme kreirali konkurentno znanje kod učenika.

6.2 Reducirani izvedbeni nastavni program

Nastavni predmeti po razredima i ishodima učenja

Naziv nastavnog predmeta: **TEHNIČKI MATERIJALI**

Razred: **prvi (1.)**

U prvom razredu polaznik će steći sljedeće ishode učenja:	1. ***navesti podjelu tehničkih materijala*** 2. ***razlikovati načine dobivanja tehničkih materijala*** 3. ***koristiti standardne oznake materijala (HRN, ISO, EN)***
Razrada	
Nastavne cjeline	**Razrada – Nastavne teme**
1. Osnove metalografije	Tehnički materijali u strojarstvu, vrste, značaj i svojstva (općenito) Osnove kristalografije Unutarnja građa čistih metala i slitina Pretvorbe kristalnih rešetki Kristalizacija i taljenje, fazni dijagrami Eutektički dijagram Fe-C dijagram
2. Željezo i legure željeza	Vrste željeznih ruda Načini dobivanja željeza Vrste sirovog željeza: ▪ bijelo sirovo željezo ▪ sivo sirovo željezo Vrste ljevova: ▪ sivi i tvrdi ▪ žilavi ▪ kovkasti ▪ čelični ▪ verimikularni Označavanje ljevova i izbor prema svojstvima Proizvodnja čelika - načini dobivanja Vrste čelika prema kemijskom sastavu

	Označavanje čelika prema HRN i EN Vrste čelika prema namjeni: ▪ konstrukcijski ▪ specijalni ▪ alatni Izbor čelika prema određenim svojstvima i preporukama namjene Standardizacija čeličnih poluproizvoda: ▪ profili ▪ limovi ▪ cijevi i dr.
3. Obojeni metali i njihove legure	Podjela obojenih metala: ▪ laki ▪ teški ▪ plemeniti legure obojenih metala Proizvodnja, svojstva i primjena: ▪ cink i legure cinka ▪ bakar i legure bakra (mjed i bronce) ▪ olovo i legure olova ▪ kositar i legure kositra ▪ ležajne legure ▪ legure za lemljenje ▪ teški obojeni metali (Cr,Ni, Mn, Co, Mo, W,V) ▪ aluminij i njegove legure ▪ magnezij i njegove legure Označavanje legura obojenih metala i njihov izbor prema svojstvima
4. Osnove toplinske obrade	Definicija termičke obrade i njen značaj u strojarstvu Fazne pretvorbe kod željeza Postupci žarenja: ▪ normalizacijsko ▪ rekristalizacijsko ▪ sferoidizacijsko žarenje ▪ žarenje za redukciju napetosti Kaljenje i postupci kaljenja ▪ TTT dijagrami: izotermički, anizotermički ▪ zakaljivost i prokaljivost utjecaj ugljika utjecaj unošenja topline Popuštanje, vrste i svrha, utjecaj na žilavost Cementiranje i nitriranje, vrste, svrha (velike tvrdoće) Ostali termokemijski postupci (informativno) Izbor režima toplinske obrade i njihove ovisnosti o uporabnim svojstvima

5. Sadržaji diplomskog rada – Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala	Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala: Tvrdi metali (općenito) Nanostrukturirani tvrdi metali – sustavi i svojstva Tipovi veziva korištenih pri proizvodnji tvrdometalnih materijala
6. Ostali tehnički materijali	Vrste, svojstva i primjena materijala: rezna keramika Materijali za brušenje i poliranje Vatrootporni materijali Polimerni materijali Kompozitni materijali Materijali za izolaciju Sredstva za hlađenje i podmazivanje Materijali za brtvljenje
7. Korozija metala i zaštita	Osnove korozije: ▪ kemijska i tehnička korozija Podjela korozija prema procesu ▪ kemijska korozija: afinitet tvari, nastanak, brzina ▪ elektrokemijska korozija: korozioni članak, razlika potencijala ▪ Kisikova i vodikova depolarizacija Korozijska otpornost metala (legure željeza, bakra, aluminija i dr.) Zaštitne metalne i nemetalne prevlake: ▪ pocinčavanje ▪ galvanizacija ▪ plastifikacija Električne metode zaštite: ▪ anodna i katodna zaštita
8. Otpad tehničkih materijala i zaštita okoliša	Vrste otpada i upravljanje otpadom Mogućnost recikliranja, označavanje prema EU normama i vrste recikliranja Označavanje utjecaja proizvoda na okoliš

6.3 Opisni dio vezan za metodičku obradu sadržaja integriranog u nastavni program

Nastavni proces se 100% vremena izvodi kao teorijska nastava. Nastava se provodi u učionici uz vježbe prepoznavanja i izbora materijala u sklopu teorijske nastave.

Metode rada koje će se koristiti su verbalne metode (metoda usmenog izlaganja i dijaloška metoda), metoda demonstracije, tekstualno-ilustrativna metoda, metoda grafičkih radova, laboratorijske metoda.

Oblici rada koje će se koristiti su zajednički (frontalni), skupni, rad u parovima, individualni rad.

Potreban prostor za izvođenje nastave je standardna učionica, dok je potrebna oprema za izvođenje nastave računalo s pristupom internetu, projektor i projektno platno

Elementi i oblici praćenja i vrjednovanja polaznika:

Elementi: usvojenost sadržaja, primjena sadržaja, suradnja u nastavnom procesu:

- usvojenost sadržaja - usmena provjera znanja, provjera usvojenosti stručne terminologije, pisana provjera – kontrolne zadaće ili zadatci objektivnog tipa
- primjena sadržaja - usmena provjera znanja - praktičnom primjenom sadržaja (nivo analize i sinteze), provjera ili prezentacija domaćih uradaka
- suradnja u nastavnom procesu - praćenje domaćih uradaka bez detaljnije provjere, urednost i preglednost pisanih radova.

Oblici: usmena provjera, pisana provjera (rješavanje teorijskih zadataka te prepoznavanje stručnih pojmova – na bazi logične primjene i zaključivanja).

6.4 Priprema za nastavu

S V E U Č I L I Š T E U R I J E C I

FILOZOFSKI FAKULTET RIJEKA

ODSJEK ZA POLITEHNIKU

Ime i prezime: _Ena Butorac_____

P R I P R E M A

Z A I Z V O Đ E NJ E N A S T A V E

Škola: __Tehnička škola Rijeka_____ Mjesto: ____Rijeka_____

Razred: _____1._____ *Zanimanje: _____Strojarski računalni tehničar_____

Nastavni predmet: __Tehnički materijali_____

Kompleks: Tehnički materijali i ispitivanje svojstava_____

Metodička (nastavna) jedinica: Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala

**Datum izvođenja: _____ **Mentor: _____

* Popunjava se ako se nastava održava u srednjoj strukovnoj školi
** Popunjava se ako obrazac služi za nastavnu praksu studenta

S A D R Ž A J N I P L A N

Podjela kompleksa na teme (vježbe, operacije)

(Uz svaku temu /vježbu, operaciju/ navedite broj nastavnih sati i podvucite onu koja se u pripremi obrađuje)

Redni broj	Naziv tema u kompleksu	Broj sati	
		teorija	vježbe
5.	Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala	6	0
	✓ Tvrdi metali (općenito) ✓ Nanostrukturirani tvrdi metali – sustavi	1 1	0 0
	✓ Nanostrukturirani tvrdi metali - svojstva (mehanička i toplinska svojstva)	1	0
	✓ Nanostrukturirani tvrdi metali – svojstva (električna, magnetska svojstva i korozijska postojanost) ✓ Tipovi veziva korištenih pri proizvodnji tvrdometalnih materijala	2 1	0 0

Karakter teme (vježbe, operacije) – metodičke jedinice

<u>Formativni – obrada sadržaja u svrhu osposobljavanja učenika za opisivanje te objašnjavanje sustava i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala.</u>

Cilj (svrha) obrade metodičke jedinice:

(Navedite ŠTO OD UČENIKA OČEKUJETE na kraju, nakon obrade nastavne građe, zbog čega se građa obrađuje)

Na kraju prve godine učenja i poučavanja predmeta Tehnički materijali učenik stječe znanje i spoznaje o WC-Co sustavima te mehaničkim, toplinskim, električnim i magnetskim svojstvima nanostrukturiranih tvrdih metala.

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

(Posebno upišite koja znanja; koje vještine i umijeća, te koju razinu samostalnosti i odgovornosti učenik treba steći nakon obrade nastavne teme. Ishode formulirati jasno i jednoznačno kako bi se mogli nedvojbeno provjeriti evaluacijom.)

ZNANJE I RAZUMIJEVANJE *(obrazovna postignuća)*:

- Opisati WC-Co sustav i njegove sastavnice – volfram karbid i kobalt
- Navesti i opisati mehanička svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala
- Navesti i opisati toplinska svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala

VJEŠTINE I UMIJEĆA *(funkcionalna postignuća)*:

- Opisati i obrazložiti vlastito mišljene o značaju i ulozi nanostrukturiranih tvrdih metala
- Izložiti vlastito mišljenje o pozitivnim učincima

SAMOSTALNOST I ODGOVORNOST *(odgojna postignuća)*:

- Aktivno surađivati s učenicima i nastavnikom pri radu

Organizacija nastavnog rada – artikulacija metodičke jedinice:

(Pregledno u tablicu upišite, zasebno za uvodni, glavni i završni dio u obliku teza: ŠTO se obrađuje – sadržaj, KAKO se obrađuje – metode rada i KOLIKO se obrađuje – trajanje nastavnog rada)

Dio sata	Faze rada i sadržaj	Metodičko oblikovanje	Vrijeme (min)
Uvodni dio	✓ Kratka uvodna prezentacija ✓ Uvođenje u novo gradivo ➢ Što je nanostrukturirani tvrdi metal? ➢ Odlike nanostrukturiranih tvrdih metala ➢ Povijest tvrdih metala ➢ Svojstva tvrdih metala	Metoda razgovora i demonstracije - dijalog s učenicima o nanostrukturiranim tvrdim metalma, nihovim pozitivnim stranama i sastavu - kratki uvod o povijesti tvrdih metala - dijalog s učenicima o sastavu tvrdih metala	5'
Glavni dio	✓ Svojstva WC-Co nanostrukturiranih tvrdih metala ➢ Mehanička svojstva WC-Co tvrdih metala ➢ Toplinska svojstva WC-Co tvrdih metala	Metoda usmenog izlaganja, razgovora i demonstracije. - predavanje i podjela svojstva WC-Co nanostrukturiranih tvrdih metala na mehanička i toplinska svojstva te detaljan opis i primjeri svake podjele	35'
Završni dio	✓ Ponavljanje gradiva: Rješavanje kviza koristeći alat Kahoot!	Metoda razgovora - samostalni radučenika – rješavanje kviza	5'

Posebna nastavna sredstva, pomagala i ostali materijalni uvjeti rada:

(Navedite što je konkretno potrebno i količine koje su potrebne. Izdvojite zasebno sredstva, pomagala i ostalo.)

- ✓ Računalo s pristupom internetu,
- ✓ Projektor
- ✓ Projektno platno

Korelativne veze metodičke jedinice s ostalim predmetima i područjima:

(Navedite nastavni predmet i konkretno područje – temu.)

- ✓ IKT B.4.2.

Učenik samostalno surađuje s poznatim i nepoznatim osobama u sigurnome digitalnom okružju.

- ✓ OSR B.2.2.

Razvija komunikacijske kompetencije.

- ✓ OSR B.2.4.

Suradnički uči i radi u timu.

- ✓ UKU B.1.2.

2. Praćenje

Na poticaj i uz pomoć učitelja prati svoje učenje.

- ✓ UKU B.1.4.

4. Samovrednovanje/ samoprocjena

Na poticaj i uz pomoć učitelja procjenjuje je li uspješno riješio zadatak ili naučio.

Metodički oblici koji će se primjenjivati tijekom rada:

(Upišite na koji način ćete prezentirati sadržaj u pojedinom dijelu sata ili nastavnog rada)

<u>Uvodni dio</u>

- Dijalog s učenicima o nanostrukturiranim tvrdim metalma, nihovim prednostima i sastavu

- Popularno predavanje o povijesti tvrdih metala

- Dijalog s učenicima o sastavu tvrdih metala

<u>Glavni dio</u>

- Predavanje i dijalog s učenicima o podjeli svojstva WC-Co nanostrukturiranih tvrdih metala na mehanička i toplinska svojstva

- Prikaz detaljnih opisa i primjera svake podjele

Završni dio

- Rješavanje kviza koristeći alat Kahoot!

Izvori za pripremanje nastavnika:

(Literatura s potpunim bibliografskim podacima, prikupljenim podacima, uvidom u konkretnu praksu i drugo.)

- ✓ Filetin, T., Kovačilek, F., Indof, J., Svojstva i primjena materijala. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- ✓ Matković, P., Tehnička enciklopedija – 13. svezak, Tvrdi metali. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 1997.

Izvori za pripremanje učenika:

(Udžbenik ili/i pomoćna literatura s potpunim bibliografskim podacima i sl.)

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

TIJEK IZVOĐENJA NASTAVE – NASTAVNI RAD

(Detaljna razrada teza iz tablice artikulacije – napisati onako kako će se izvoditi pred učenicima – "scenarij" nastavnog procesa)*

Kroz uvodni dio sata ću se ukratko predstaviti učenicima te ću također predstaviti i današnju temu koju ćemo skupa obrađivati.

„Dobar dan svima! Ja sam Ena Butorac i danas ćemo se družiti jedan školski sat u kojem ćemo obraditi podtemu „Nanostrukturirani tvrdi metali – sustavi i svojstva" koja nam spada u gradivo „Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala". Na kraju sata održati ćemo jedan kratki kviz koji će nam poslužiti za ponavljanje. Koristiti ćemo interaktivni digitalni alat Kahoot!. Jeste li se do sada koristili tim alatom u nastavi?" Ukoliko se učenici nisu koristili navedenim alatom objasniti ću im princip u završnom dijelu sata kada je planiran kviz.

Uvodni dio nastavljam sa prikazom sažetka današnjeg sata „Što ćemo naučiti?". Sukladno tome navedeno je: „Uvod u gradivo: Što je nanostrukturirani tvrdi metal?, Odlike nanostrukturiranih tvrdih metala, Povijest tvrdih metala, Svojstva tvrdih metala", zatim „Svojstva WC-Co nanostrukturiranih tvrdih metala: Mehanička svojstva WC-Co tvrdih metala i Toplinska svojstva WC-Co tvrdih metala".

Pokrećući slijedeći slide PowerPoint prezentacije obraćam se učenicima: „Jeste li ikada čuli za nanostrukturirani tvrdi metal?", ako učenici nemaju odgovor ili nisu u potpunosti sigurni upitat ću ih: „ Jeste li ikada čuli za tvrde metale?". Odgovori učenika će biti pozitivni tj. točni jer su se do sada susreli sa definicijom što su metali kroz gradivo „Osnove metalografije". Kako bi učenicima objasnila razliku između tvrdih metala i nanostrukturiranih metala privlačim im pozornost na prvu natuknicu slajda i govorim: „Razvoj nanostrukturiranih tvrdih metala potaknula je velika primjena prahova sve manje veličine zrna, od ultrafinih 0,2 - 0,5 μm i nano prahova većih od 0,2 μm. Razvitak tvrdih metala stremi ka uporabi nano čestičnih prahova kojima se postiže značajno poboljšanje triboloških, toplinskih i mehaničkih svojstava tvrdometalnih alata." Upitam učenike: „Što to znači tribološka svojstva?" te „Znate li koja su to tribološka svojstva?" ukoliko nema odgovora učenicima objašnjavam: „Tribologija opisuje procese trenja, trošenja i podmazivanja te primjenjuje stečena znanja kako bi se optimizirali tribološki sustavi. Prilikom dodira površina strojarskih elemenata koji se uzajamno gibaju javlja se trenje i trošenje. Ako bi uspješno eliminirali trenje i trošenje, smanjili bi utroške energije potrebne za rad i značajno produljili vijek trajanja elemenata. Međutim, bez trenja elementi, vozila, strojevi, itd. ne bi se mogli pokrenuti, a kada bi se pokrenuli ne bi se mogli zaustaviti. Bez trošenja ne bi mogli pisati kredom po ploči niti bi mogli pisati olovkom po papiru."

„Ostale prednosti nanostrukturiranih tvrdih metala koje je važno spomenuti su visoka žilavost i tvrdoća, homogena sitnozrnata struktura te stabilnost pri visokim temperaturama."

Prelaskom na slijedeći slide upoznati ću učenike o povijesti tvrdih metala. „Razvoj tvrdih metala započeo je korištenjem volframa kao materijala za izradu žarnih niti. Korištenjem volframa u kombinaciji s karbidom izrađivali su se alati koji su nažalost imali vrlo nisku tvrdoću i otpornost na

* Uložite nove stranice papira, odnosno onoliko koliko zahtijeva tekst "scenarija".

trošenje jer je volfram karbid sam po sebi krhak materijal, stoga je bilo potrebno čestice povezati s nekom vrstom veziva. Za to vezivo koristila su se sredstva za cementiranje. Provođenjem eksperimenata koristeći razne metale dokazalo se kako sredstvo koje povezuje volfram karbid mora posjedovati sljedeća svojstva: relativno nisku temperaturu tališta, dobru duktilnost, ograničenu sposobnost legiranja s česticama karbida, sličan kemijski afinitet s česticama karbida. Kao najbolji izbor se pokazao kobalt.

Na temelju ovih saznanje uslijedila su daljnja istraživanja i poboljšanja tvrdih metala i u kasnim 60-im i 70-im godinama. Primjenom prevlaka od materijala kao što su molibdenovi (Mo2C), niobijevi (NbC), tantalovi (TaC) i titanovi(TiC) karbidi u mješavini sa WC formirali nove vrste tvrdih metala sa drugačijim mehaničkim svojstvima i mikrostrukturom“.

Slijede nam svojstva tvrdih metala. Obraćam se učenicima: „ Do sada smo spomenuli nekoliko svojstva tvrdih metala. Recite mi koja su to svojstva?“. Učenici se dobrovoljno javljaju, a ukoliko je potrebno prozivam nekoliko kako bi došli do odgovora. Kada sam dobila zadovoljavajuće odgovore otkrivam prvu natuknicu i ponavljam.

Pokrećući slijedeći slide govorim učenicima: „Kako smo sada upoznati sa svojstvima tvrdih metala reći ćemo nešto i o svojstvima nanostrukturiranih tvrdih metala, konkretnije za ovaj sat, o njihovim mehaničkim i toplinskim svojstvima.“ Učenicima postavljam pitanje „Navedite mi koja mehanička svojstva poznajete?“ učenici se dobrovoljno javljaju, a ukoliko je potrebno prozivam nekoliko kako bi došli do odgovora. Kada sam dobila zadovoljavajuće odgovore otkrivam prvu natuknicu i ponavljam. „Tako je, neka od mehaničkih svojstava koja ćemo mi danas spomenuti su: tvrdoća, žilavost, otpornost na trošenje , savojna čvrstoća, vlačna čvrstoća, tlačna čvrstoća, Youngov modul elastičnosti, smični modul i Poisson-ov koeficijent.“

Započeti ćemo s tvrdoćom. Pokrećući slijedeći slide govorim učenicima: „Jedna od glavnih karakteristika tvrdih metala je visoka tvrdoća. Tvrdoća se povećava smanjenjem veličine karbidnog zrna i udjela vezivnog materijala, a smanjuje se prilikom povećanja temperature uslijed povećanja plastičnosti. Tvrdoća tvrdih metala potječe od čestica volfram karbida (WC), a ovisi o sljedećim karakteristikama: veličini čestica polaznog praha, kemijskom sastavu, veličini zrna karbida nakon sinteriranja, parametrima sinteriranja te mikrostrukturnim karakteristikama.“ Učenicima postavljam pitanje „Jeste li upoznati s pojmom sinteriranje ?“. Ukoliko nema odgovora učenicima objašnjavam: „Sinteriranje je toplinska obrada praha ili kompaktiranog komada na temperaturi nižoj od temperature taljenja glavnog elementa čija je svrha povezivanja čestica i poboljšanja čvrstoće.“

Krećemo na žilavost materijala. Učenicima postavljam pitanje: „Koja je definicija žilavosti? Što bi to bila žilavost nekog materijala?“ učenici se dobrovoljno javljaju, a ukoliko je potrebno prozivam nekoliko kako bi došli do odgovora. Kada sam dobila zadovoljavajuće odgovore otkrivam prvu natuknicu i ponavljam. „Tako je, žilavost je sposobnost materijala da se plastičnom deformacijom odupre lomu. Žilavost tvrdih metala ovisi o sljedećim karakteristikama koje su iste kao i za tvrdoću:

veličini čestica polaznog praha, kemijskom sastavu, veličini zrna karbida nakon sinteriranja, parametrima sinteriranja te mikrostrukturnim karakteristikama. Donedavno se smatralo da se žilavost tvrdih metala smanjuje ako se smanjuje veličina zrna. No, istraživanja nano i ultra finih tvrdih metala opovrgnule su te tvrdnje. Visoka žilavost nano tvrdih metala posljedica je iznimno homogene mikrostrukture bez porasta zrna i homogene distribucije kobalta oko zrna karbida."

Slijedeći slide nam govori o otpornosti na trošenje. Učenicima se obraćam pitanjem: „Zbog čega dolazi do trošenja materijala?" učenici se dobrovoljno javljaju, a ukoliko je potrebno prozivam nekoliko kako bi došli do odgovora. Kada sam dobila zadovoljavajuće odgovore otkrivam prvu natuknicu i ponavljam. „Tako je, do trošenja materijala dolazi uslijed trenja dok kod jačih sila između dva materijala može doći i do određenih gubitaka materijala. Svojstvo iznimne važnosti nanostrukturiranih tvrdih metala je njihova otpornost na trošenje koja je usko povezana s visokom tvrdoćom te sa udjelima kobalta (Co) i veličine WC zrna. Kako je veća tvrdoća materijala tako je veća i otpornost na trošenje."

Slijedi nam savojna čvrstoća. „Učenicima se obraćam pitanjem: „Što bi bila savojna čvrstoća nekog materijala?" učenici se dobrovoljno javljaju, a ukoliko je potrebno prozivam nekoliko kako bi došli do odgovora. Kada sam dobila zadovoljavajuće odgovore otkrivam prvu natuknicu i ponavljam. „Tako je, svojstvo materijala da se oduprije savijanju naziva se savojna čvrstoća.

Zatim vlačna čvrstoća. Kako se može zaključiti iz samog naziva, uz pomoć kidalice razvlačenjem materijala utvrđuje se mehanička otpornost materijala te njihova deformabilnost. Nadalje, tlačna čvrstoća povećava smanjenjem udjela kobalta i veličine WC zrna. Povećanjem temperature opada tlačna čvrstoća dok plastična deformacija raste.

Slijedeće svojstvo nanostrukturiranih tvrdih metala je toplinsko svojstvo. U odnosu na martenzitne i feritne čelike, WC-Co nanostrukturirani tvrdi metali imaju otprilike dvostruko manji koeficijent linearnog toplinskog rastezanja dok je u odnosu na austenitne tri puta manji. Povećanjem udjela veziva kobalta povećava se vrijednost toplinskog rastezanja. Spomenuli smo martenzitne, feritne i austenitne čelike. Martenzitni čelici sadrže samo krom 11%-18% uz male količine drugih elemenata i njegova glavna karakteristika je mogućnost poboljšanja svojih mehaničkih svojstava uz toplinsku obradu kaljenjem i popuštanjem. Zatim feritni čelici sadrže krom 12-27% i ugljik ≤ 0,20% s malim dodacima drugih elemenata i njegova karakteristika je feritna struktura na bilo kojoj temperaturi i zato nisu podložni poboljšanju mehaničkih svojstava putem toplinskih obrada. Austenitni čelici su nehrđajući čelici koji sadrže krom 16 - 20%, nikal 7 - 18% i u nekim slučajevima molidben 2 - 6% s količinom ugljika obično od 0,08%. „

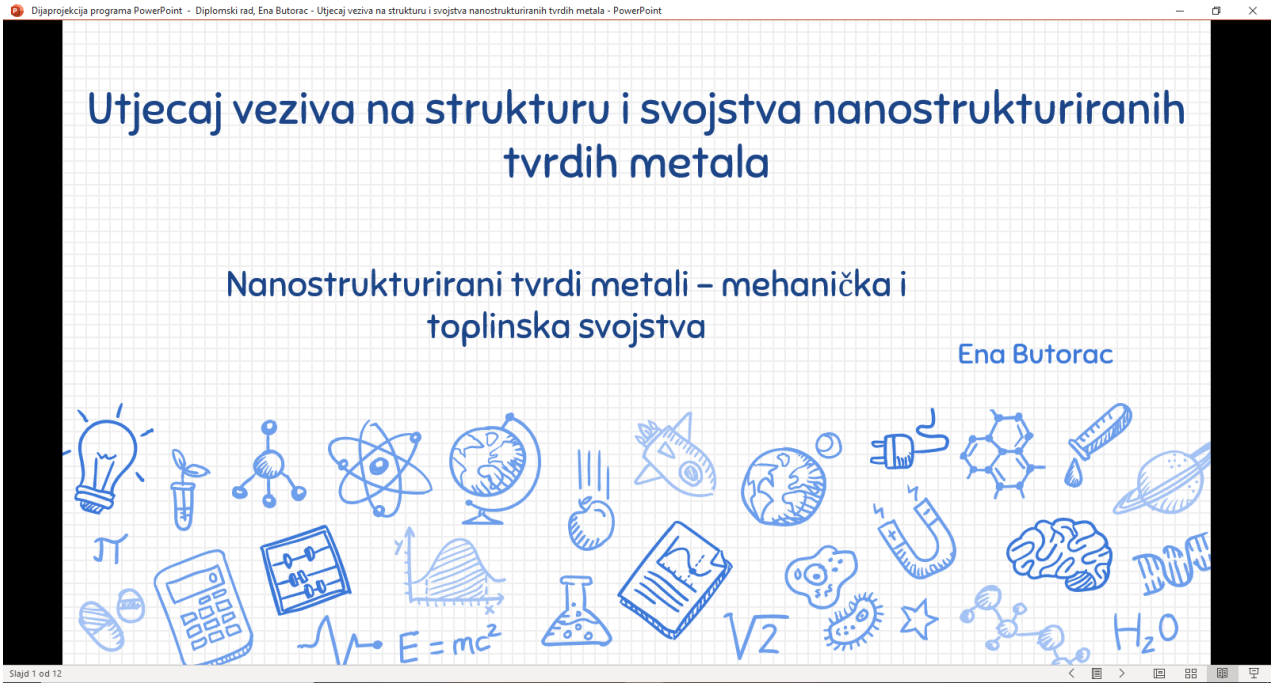
Krećući na slijedeći slide govorim učenicima: „ Čisti volfram karbid odlično provodi toplinu, dok WC-Co karbidi imaju vrijednost toplinske provodljivosti koja je za jednu trećinu manja od one kod bakra. Veličina zrna nema značajan efekt na ovo svojstvo.

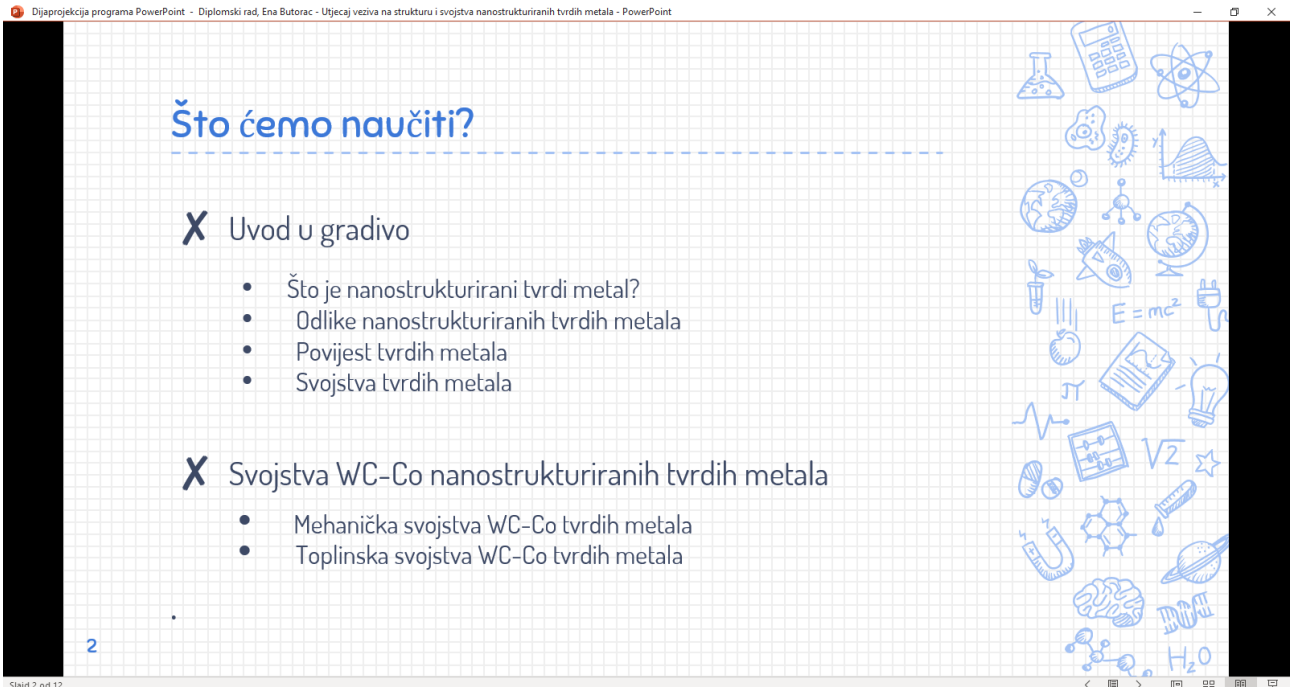
Kroz završni dio sata potičem učenike da postave pitanja vezana za gradivo današnjeg sata te kako bi ponovili naučeno učenici će dobiti zadatak riješiti kratki interaktivni kviz na alatu Wizer https://app.wizer.me/learn/GD195C. Učenici se prethodno moraju registrirati, no registracija je vrlo jednostavna i brza. Učenici mogu birati registraciju putem Google -> „Sign in with Google" ili upisati

svoju e-mail adresu i lozinku. Nije potrebna daljnja potvrda maila nego se odmah otvara kviz. Prilikom završetka tj. predaje kviza odmah dobivam njihove kvizove i povratnu informaciju o stečenim bodovima.

Izgled ploče

(Skicirati potpuni izgled ploče nakon obrađene teme /naslov, skice, crteži, tekst/ .)





Nanostrukturirani tvrdi metal

- nano prah veći od 0,2 µm
- značajno poboljšanje triboloških, toplinskih i mehaničkih svojstava tvrdometalnih alata
- PREDNOSTI:
  - visoka žilavost i tvrdoća,
  - homogena sitnozrnata struktura
  - stabilnost pri visokim temperaturama

3

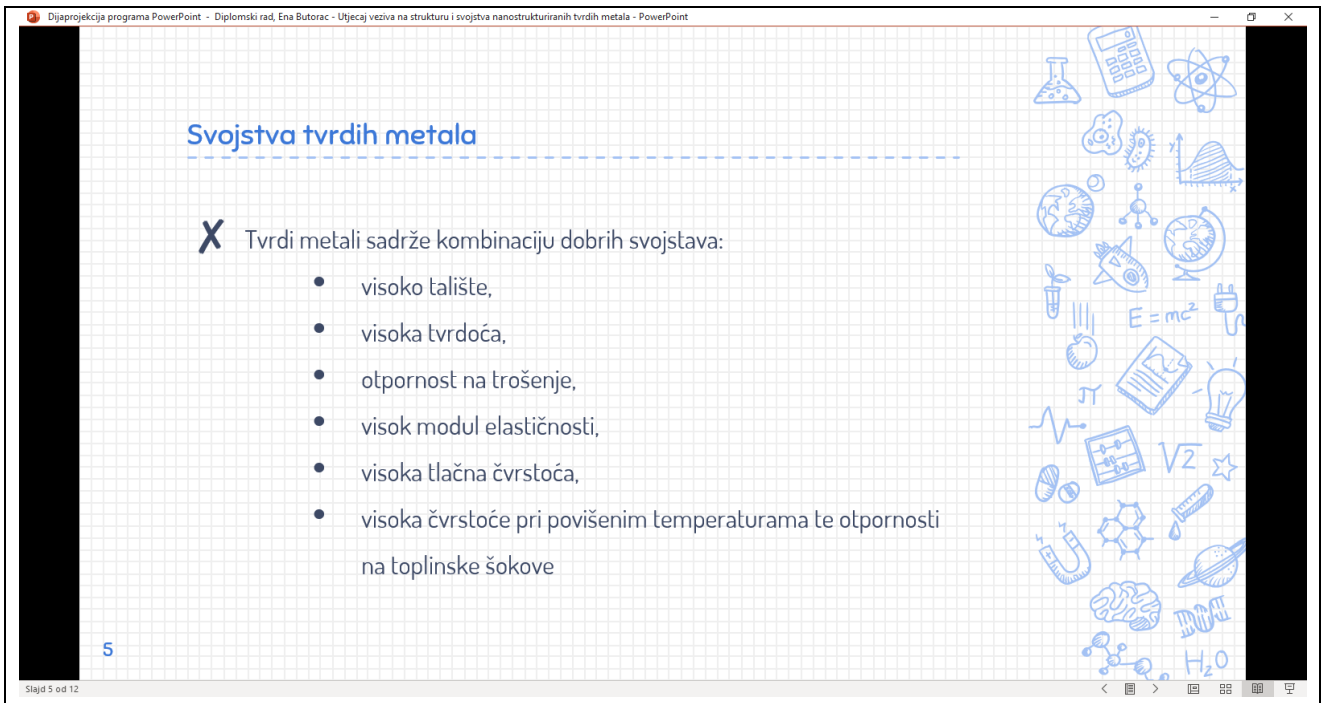
Dijaprojekcija programa PowerPoint - Diplomski rad, Ena Butorac - Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala - PowerPoint

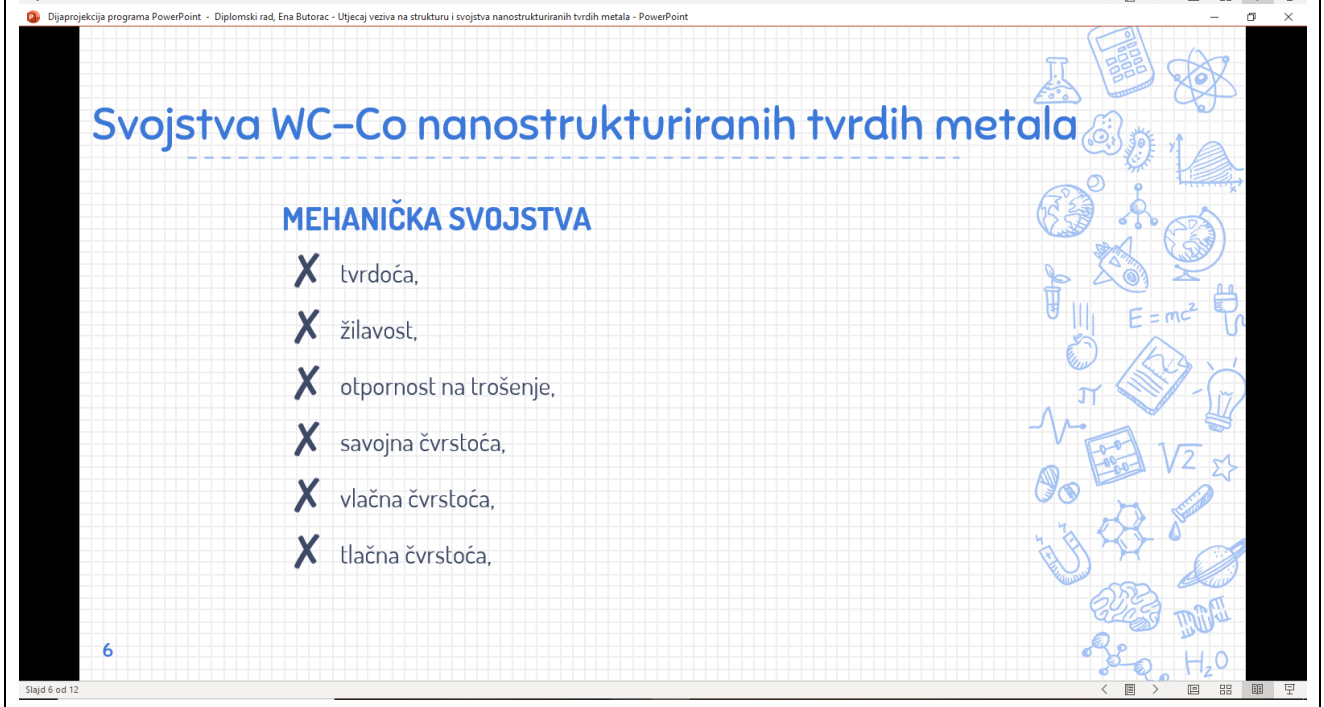
Povijest tvrdih metala

- volframa (W) - materijal za izradu žarnih niti
- Volfram + karbid - krhak materijal
- Volfram + karbid + vezivo kobalt (Co) -
  - visoko talište,
  - visoka tvrdoća,
  - otpornost na trošenje,
  - visok modul elastičnosti,
  - visoka tlačna čvrstoća,
  - visoka čvrstoće pri povišenim temperaturama te otpornosti na toplinske šokove
- Prevlake od molibden (Mo2C), niobij (NbC), tantal (TaC) i titan (TiC) karbida + volfram karbid.

  - nove vrste tvrdih metala sa drugačijim mehaničkim svojstvima i mikrostrukturom

4


Dijaprojekcija programa PowerPoint - Diplomski rad, Ena Butorac - Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala - PowerPoint
Svojstva tvrdih metala
Tvrdi metali sadrže kombinaciju dobrih svojstava:
visoko talište,
visoka tvrdoća,
otpornost na trošenje,
visok modul elastičnosti,
visoka tlačna čvrstoća,
visoka čvrstoće pri povišenim temperaturama te otpornosti na toplinske šokove
5
Slajd 5 od 12


Dijaprojekcija programa PowerPoint - Diplomski rad, Ena Butorac - Utjecaj veziva na strukturu i svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala - PowerPoint
Svojstva WC–Co nanostrukturiranih tvrdih metala
MEHANIČKA SVOJSTVA
tvrdoća,
žilavost,
otpornost na trošenje,
savojna čvrstoća,
vlačna čvrstoća,
tlačna čvrstoća,
6
Slajd 6 od 12

TVRDOĆA

- jedno od najvažnijih svojstava nanostrukturiranih tvrdih metala
- TVRDOĆA SE POVEĆAVA smanjenjem veličine karbidnog zrna i udjela vezivnog materijala
- TVRDOĆA SE SMANJUJE prilikom povećanja temperature uslijed povećanja plastičnosti
- Tvrdoća tvrdih metala potječe od čestica WC, a ovisi o sljedećim karakteristikama:
  - veličini čestica polaznog praha
  - kemijskom sastavu
  - veličini zrna karbida nakon sinteriranja
  - parametrima sinteriranja
  - mikrostrukturnim karakteristikama

7

ŽILAVOST

- **sposobnost materijala da se plastičnom deformacijom odupre lomu**
- Žilavost tvrdih metala ovisi o sljedećim karakteristikama
  - veličini čestica polaznog praha
  - kemijskom sastavu
  - veličini zrna karbida nakon sinteriranja
  - parametrima sinteriranja
  - mikrostrukturnim karakteristikama
- ~~žilavost tvrdih metala smanjuje ako se smanjuje veličina zrna~~ - **opovrgnuto**
- ✓ Visoka žilavost nano tvrdih metala posljedica je iznimno homogene mikrostrukture bez porasta zrna i homogene distribucije kobalta oko zrna karbida.

8

Otpornost na trošenje

uslijed trenja – kod malih sila

gubitak materijala – kod jačih sila

nanostrukturirani tvrdih metala imaju visoku otpornost na trošenje -> visoka tvrdoća

Savojna čvrstoća

- Svojstvo materijala da se oduprije savijanju naziva se savojna čvrstoća

Vlačna čvrstoća

- Ispitivanje mehaničkih svojstava te deformabilnosti materijala na kidalici

Tlačna čvrstoća

povećava se smanjenjem udjela kobalta i veličine WC zrna

Smanjuje se povećanjem temperature ali plastična deformacija se povećava

9

Svojstva WC-Co nanostrukturiranih tvrdih metala

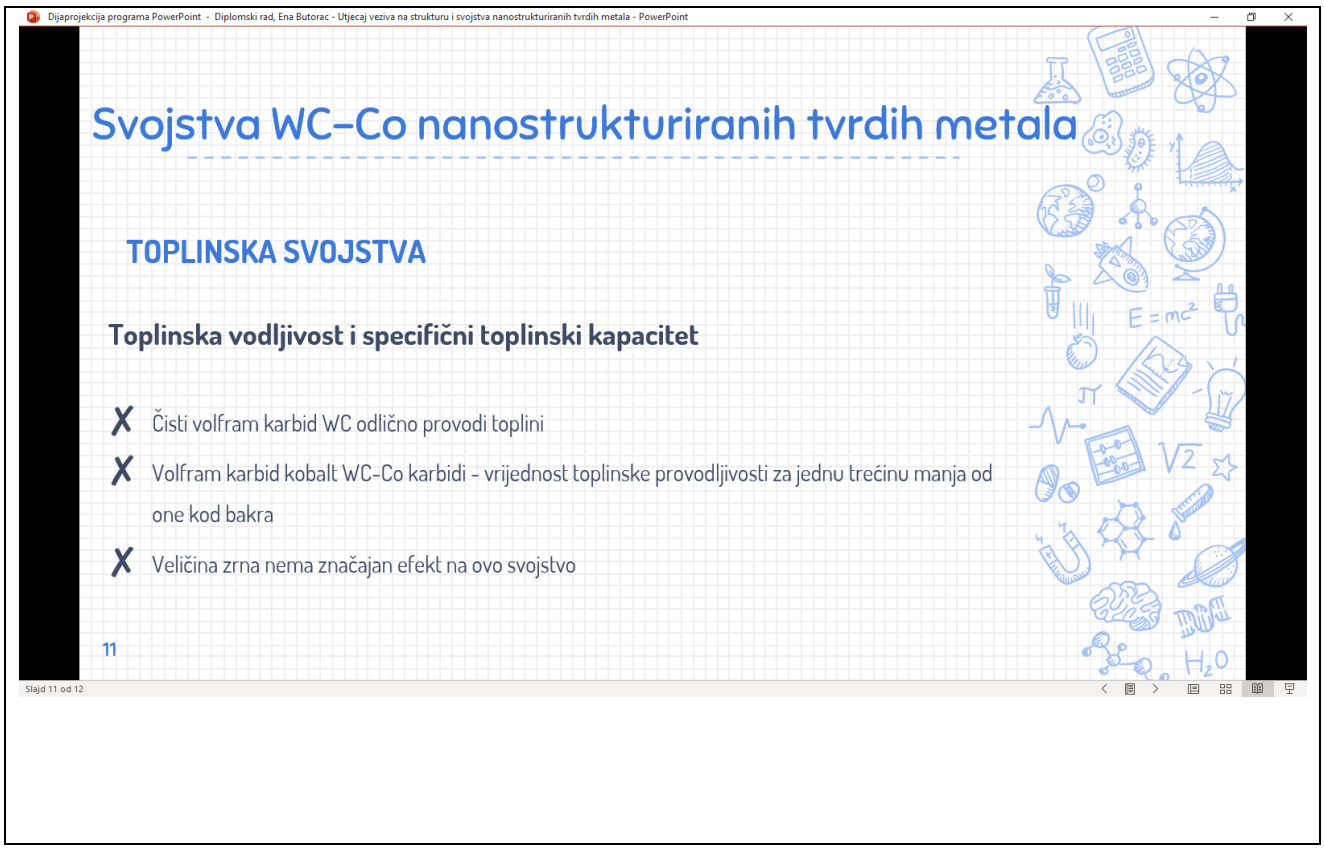
TOPLINSKA SVOJSTVA

Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja

- dvostruko manji koeficijent linearnog toplinskog rastezanja od martenzitnih i feritnih čelika
- trostruko manji koeficijent linearnog toplinskog rastezanja od austenitnih čelika

- Martenzitni čelik - krom 11%-18% ; mogućnost poboljšanja svojih mehaničkih svojstava uz toplinsku obradu kaljenjem i popuštanjem.
- Feritni čelik - krom 12-27% i ugljik ≤ 0,20% ; feritna struktura na bilo kojoj temperaturi i zato nisu podložni poboljšanju mehaničkih svojstava putem toplinskih obrada
- Austenitni čelik - krom 16 - 20%, nikal 7 - 18%

10



_____

(potpis studenta)

*Pregledao:_____ *Datum:_____

Osvrt na izvođenje:

(Sažet kritički osvrt na sadržajnu, stručno – teorijsku, organizacijsko – tehničku i subjektivnu komponentu vođenja nastavnog procesa.)

*Ocjena:_____ _____ _____

_____

(Potpis ocjenjivača) (Datum)

7. ZAKLJUČAK

U radu su uvodno opisane osnove o nanostrukturiranim tvrdim metalima. Odlike nanostrukturiranih materijala su visoka žilavost i tvrdoća, homogena sitnozrnata struktura s veličinom zrna volfram karbida dWC < 200 nm i dimenzijska stabilnost pri visokim temperaturama. Nadalje, kroz analizu kemijskog sastava, vidljivo je da se zbog izvrsnih svojstva poput mikrotvrdoće i modula elastičnosti u kombinaciji s visokom termodinamičkom stabilnošću i niskom temperaturom raspada u odnosu na ostale karbide uglavnom koristi volfram karbid.

Svojstva tvrdih metala ovise o kemijskom sastavu, veličini zrna karbidne faze te udjelu primjesa. Na temelju analize može se zaključiti da tvrdoća tvrdog metala značajno opada prilikom povećanja udjela kobalta, dok se vrijednosti lomne žilavosti povećavaju budući da se povećava udio žilave faze. Odlična svojstava poput visokog tališta, otpornosti na trošenje i visoke tvrdoće, visoke tlačne čvrstoće, visokog modula elastičnosti, visoke čvrstoće uz povišene temperature su razlog primjene tvrdih metala za alatne primjene, naročito za rezne alate.

Nadalje, analizirani su različiti tipovi veziva te njihova svojstva kao i trenutna komercijalna primjena tvrdih metala s alternativnim vezivima. Iz dostupnih podataka vidljivo je kako je i dalje najčešće korišteni vezivni materijal kobalt (Co) zbog boljih mehaničkih svojstava te bolje topivosti WC, iako se istraživanja drugih alternativnih veziva učestalo provode.

U bližoj budućnosti očekuje se daljnje širenje komercijalne primjene alternativnih veziva te poboljšanje postojećih.

8. LITERATURA

[1] Exner, H.E., „Physical and chemical nature of cemented carbides“, International Metal Reviews, 1979 No. 4, 1979.

[2] Uhlmann, E., Dethelfs, I., Faltin, F., Schweitzer, L., „Cutting and Drilling of Metals and Other Materials: A Comparison“, Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016.

[3] Aleksandrov Fabijanić, T., „Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha“, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.

[4] Filetin, T., Kovačilek, F., Indof, J., Svojstva i primjena materijala. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.

[5] Matković, P., Tehnička enciklopedija – 13. svezak, Tvrdi metali. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 1997.

[6] Garcia, J., Collado Cipres, V., Blomqvist, A., Kaplan, B., „Cemented carbide microstructures: a review“, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Elsevier, sv. 80/2019, 2019.

[7] Guo B., Zhang L., Cao L., Zhang T., Jiang F., Yan L., „The Correction of Temperature- Dependent Vickers Hardness of Cemented Carbide Base on the Developed High- Temperature Hardness Tester“, Journal of Materials Processing Technology, 2018.

[8] Slokar, Lj., Metalurgija praha i sinter materijali. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.

[9] „Hard material solutions by CERATIZIT, Complete programme, Wear parts“, s Interneta, https://www.ceratizit.com/int/en/offerings/hard-material-solutions/industries/construction/mining---tunneling.html (pristupljeno 11.6.2021).

[10] KLT Carbide USA, Inc. „Tungten Carbide Crystal Structure and Physical Properties“, s Interneta, https://www.kltcarbideusa.com/tungsten-carbide (pristupljeno 7.6. 2021)

[11] Zhengui, Y., Jacob, J., Stiglich and Sudarshan, T. S., Nano-grained Tungesten Carbide- Cobalt (WC/Co), Materials Modification, Inc, USA

[12] School physics http://www.schoolphysics.org/age16-19/properties%20of%20matter/elasticity/text/Structure_of_solids/index.html (dostupno 7.6.2021)

[13] J. Poetschke, V. Richter, T. Gestrich, and A. Michaelis, “Grain growth during sintering of tungsten carbide ceramics,” Int. J. Refract. Met. Hard Mater., vol. 43, pp. 309–316, 2014, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.01.001.

[14] J. P. Sabine Lay, Audrey Guyon, Jean-Marc Chaix, Claude Carry, “Grain Boundary

Segregation in Sintered Materials: Effect on Densification and Grain Growth,” 2016.

[15] Majdak, I.: „Korozijska postojanost nanostrukturiranih tvrdih metala“, s Interneta, https://repozitorij.fsb.unizg.hr/islandora/object/fsb:3407/datastream/PDF/ (pristupljeno 7.6.2021)

[16] Sacks, N., The wear and corrosive-wear response of tungsten carbide-cobalt hardmetals under woodcutting and three body abrasion conditions, Faculty of Engineering of the University of Erlangen-Nürnberg, Doktor-Ingenieur, Germany, 2002.

[17] Shearer, R. T.: „The Designer's Guide to Tungsten Carbide", s Interneta, http://manuals.chudov.com/Carbide-Design-Handbook.pdf (pristupljeno 10.6.2021.)

[18] Hochstrasser S., Mueller Y., Latkoczy C., Virtanen S., Schmutz P.; Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy, Corrosion Science 49, (2007) 2002-2020, Elsevier Ltd, 2007

[19] Mori G. et al. Influencing the corrosion resistance of cemented carbides by addition of Cr3C2, TiC and TaC. 15th International Plansee Seminar, Reutte, Austria, 2 (2001) 222- 236.

[20] Enqvist H. Microstructural aspects on wear of cemented carbides. Ph.D. thesis. Uppsala University, Sweden (2000).

[21] Ghandehari M.H. Anodic behaviour of cemented WC-6% Co alloy in phosphoric acids solutions. Journal of Electrochemical Society. 127(10) (1980) 2144-2147

[22] Human A.M. The corrosion of tungsten carbide-based cemented carbides. Ph.D. thesis. Technische Hochschule Darmstadt (1994).

[23] Cobalt Institute: " Hard Metal". https://www.cobaltinstitute.org/hard-metal.html (pristupljeno 11.6.2021).

[24] Liu, C., „Alternative Binder Phases for Cemented Carbides", Master thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2014.

[25] Health and Safety Executive „Cobalt and you, Working with cobalt: Are you at risk?" https://www.hse.gov.uk/pubns/indg442.pdf (pristupljeno 11.6.2021).

[26] Chemnovatic: „What is REACH and why do we talk about it?" https://chemnovatic.com/blog/what-is- reach-and-why-do-we-talk-about-it/ (pristupljeno 11.6.2021).

[27] Sun, J., Zhao, J., Gong, F., Ni, X., Li, Z., „Development and Application of WC-Based Alloys Bonded with Alternative Binder Phase", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2018.

[28] Correa, E.O., Santos, J.N., Klein, A.N., „Microstructure and mechanical properties of WC Ni–Si based cemented carbides developed by powder metallurgy", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 28 (2010), 2010.

[29] Schubert, W.D., Fugger, M., Wittman, B., Useldinger, R., „Aspects of sintering of cemented carbides with Fe-based binders", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014.

[30] Chang, S. H., Chang, M.H., Huang, K.T., „Study on the sintered characteristics and properties of nanostructured WC–15 wt% (Fe–Ni–Co) and WC–15 wt% Co hard metal alloys", Journal of Alloys and Compounds, 2015.

[34] Hanyaloglu, C., Aksakal, B., Bolton, J.D., „Production and indentation analysis of WC/Fe–Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals“, Materials Characterization 47 (2001) 315– 322, 2001.

[35] Zhao, Z., Jianwei, L., Tang, H., Ma, X., Zhao, W., „Investigation on the mechanical properties of WC–Fe–Cu hard alloys“, Journal of Alloys and Compounds 632, 2015.

[36] Marques, B.J., Fernandes, C.M., Senos, A.M.R., „Sintering, microstructure and properties of WC-AISI304 powder composites“, Journal of Alloys and Compounds 562, 2013.

[37] Holmström, E., Lizárraga, R., Linder, D., Salmasi, A., Wang, W., Kaplan, B., Mao, H., Larsson, H., Vitos, L., „High entropy alloys: Substituting for cobalt in cutting edge technology“, Applied Materials Today 12 (2018), 2018.

[38] Furushima, R., Katou, K., Nakao, S., Sun, Z.M., Shimojima, K., Hosokawa, H., Matsumoto, A., „Relationship between hardness and fracture toughness in WC–FeAl composites fabricated by pulse current sintering technique“, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials (42), 2014.

[39] Long, J., Zhang, W., Wang, Y., Du, Y., Zhang, Z., Lu, B, Cheng, K., Peng, Y., „A new type of WC–Co–Ni–Al cemented carbide: Grain size and morphology of γ′-strengthened composite binder phase“, Scripta Materialia 126 (2017), 2016.

[40] Li, X., Chen, J., Zheng, D., Qu, S., Xiao, Z., „Preparation and mechanical properties of WC-10 Ni3Al cemented carbides with plate-like triangular prismatic WC grains“, Journal of Alloys and Compounds 544, 2012.

[41] Zheng, D., Li, X., Ai, X., Yang, C., Li, Y., „Bulk WC–Al2O3 composites prepared by spark plasma sintering“, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 30, 2012.

[42] Radajewski, M., Schimpf, C., Krüger, L., „Study of processing routes for WC-MgO composites with varying MgO contents consolidated by FAST/SPS“, Journal of the European Ceramic Society 37, 2017.

[43] Malek, O., Lauwers, B., Perez, Y., De Baets, P., Vleugels, J., „Processing of ultrafine ZrO2 toughened WC composites“, Journal of the European Ceramic Society 29, 2009.

[44] Slokar, Lj., Metalurgija praha i sinter materijali. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.

[45] Ceratizit: „Solutions for the food industry“, s Interneta, https://cdn.plansee-group.com/is/content/planseemedia/ceratizit/downloads/pdf/solutions-for-the-food-industry/EN.pdf (pristupljeno 11.6.2021).

[46] Ceratizit: „Premium carbide for biocompatible tools in medical and dental technology“, s Interneta, https://cdn.plansee-group.com/is/content/planseemedia/ceratizit/downloads/pdf/premium-carbide-for-biocompatible-tools-in-medical-and-dental-technology/EN.pdf (pristupljeno 11.6.2021).

[47] Ceratizit: „Premium products for the oil and gas industry“, s Interneta, https://cdn.plansee-group.com/is/content/planseemedia/ceratizit/downloads/pdf/premium-products-for-the-oil-and-gas-industry/EN.pdf (pristupljeno 11.6.2021).

[48] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, and B. Kaplan, “Cemented carbide microstructures: a review,” Int. J. Refract. Met. Hard Mater., vol. 80, no. December 2018, pp. 40–68, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004.