Tvrdi metali s alternativnim vezivima

Stepić, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:045823

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Antonio Stepić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Željko Alar, dipl. ing.
Dr. sc. Tamara Aleksandrov Fabijanić, dipl. ing.

Student:

Antonio Stepić

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se mentoru izv.prof.dr.sc Željku Alaru na pomoći tijekom izrade diplomskog rada te na svim humorističnim trenucima tijekom studija.

Posebno se zahvaljujem komentorici i voditeljici projekta „Istraživanje i razvoj nanostrukturiranih tvrdih metala za razvoj novih proizvoda (NANO-PRO)“ dr.sc. Tamari Aleksandrov Fabijanić na svim konzultacijama, pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada te svakom savjetu koji su bili od izrazite važnosti za izradu diplomskog rada. Također, zahvaljujem se doktorandu Irbasu Škrinjariću i asistentu Andrei Ladavcu koji su nadzirali provođenje diplomskog rada.

Zahvaljujem se i Hrvatskoj zakladi za znanost koja je sufinancirala istraživanja projektom UIP-2017-05-6538 *Nanostrukturirani tvrdi metali – Novi izazovi metalurgije praha*.

Na kraju zahvaljujem se svima koji su bili dio mog obrazovanja. Ponajprije se zahvaljujem svojoj obitelji te rodbini, prijateljima, kolegama, profesorima i učiteljima koji su ostavili veliki trag na moje djetinjstvo i mladost. Vrijeme je za nove izazove i vjerujem nove životne uspjehe.

Antonio Stepić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ANTONIO STEPIĆ** Mat. br.: 0035204072

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Tvrdi metali s alternativnim vezivima**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Hardmetals with alternative binders**

Opis zadatka:

Tvrdi metali, sustava WC-Co, komercijalno su najstariji i najpoznatiji predstavnici materijala dobivenih metalurgijom praha. Svojstva dolaze od njegovih konstituenata - tvrdog i krhkog volfram karbida, WC te mekšeg i žilavijeg veziva. Najčešće korišteno vezivo u tvrdim metalima je kobalt Co jer njegovo vlaženje i kapilarne aktivnosti tijekom procesa sinteriranja omogućuju postizanje visokih gustoća i otpornosti na trošenje. Posljednjih godina intenzivno se istražuju alternativna veziva zbog visoke cijene Co, niske korozijske otpornosti konvencionalnih WC-Co tvrdih metala te genotoksične i karcinogene Co prašine koja se oslobađa tijekom proizvodnog procesa. Najčešće korištena alternativna veziva su nikal i željezo. WC-Ni tvrdi metali posjeduju znatno bolju korozijsku postojanost u usporedbi s WC-Co sustavom, ali nešto lošija mehanička svojstva. Cilj rada je provesti karakterizaciju tvrdih metala s različitim vezivima te utvrditi prednosti i nedostatke ispitivanih vrsta tvrdih metala.

U radu je potrebno:

1. U uvodnom dijelu ukratko opisati karakteristike i svojstva tvrdih metala. Navesti uzroke zamjene Co matrice alternativnim vezivima.
2. Opisati vrste, svojstva i područja primjene tvrdih metala s alternativnim vezivima.
3. Eksperimentalno provesti karakterizaciju tvrdih metala s različitim vezivima (Ni i Co matricom) s naglaskom na mehanička svojstva i korozijsku postojanost.
4. Analizirati dobivene rezultate i donijeti zaključke.

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

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
24. rujna 2020.	26. studenog 2020.	30. studenog do 4. prosinca 2020.

Zadatak zadao:	Komentor:	Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Željko Alar	Tamara Aleksandrov Fabijanić	prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
POPIS OZNAKA VI
SAŽETAK VII
SUMMARY VIII
1. UVOD 1
2. METALURGIJA PRAHA 2
3. TVRDI METALI 5
3.1. Povijest tvrdih metala 5
3.2. Kemijski sastav 7
3.3. Mikrostruktura 10
3.4. Svojstva 12
4. ALTERNATIVNA VEZIVA U TVRDIM METALIMA 15
4.1. Razlozi istraživanja alternativnih veziva 15
4.2. Vrste alternativnih veziva 16
4.2.1. Fe-Ni-Co veziva 16
4.2.1.1. WC-Fe sustavi 17
4.2.1.2. WC-Ni sustavi 18
4.2.1.3. WC-Fe-Ni sustavi 20
4.2.1.4. WC-Fe-Ni-Co sustavi 21
4.2.2. Fe-Mn veziva 25
4.2.3. Fe-Cu veziva 27
4.2.4. Veziva od nehrđajućeg čelika 28
4.2.5. Precipitacijski očvrsnuta veziva 29
4.2.6. Legure visoke entropije 29
4.2.7. Fe-Al veziva 30
4.2.8. Ni-Al veziva 31
4.2.9. Keramička veziva 32
4.2.10. Karbidi bez veziva 35
4.3. Primjena alternativnih veziva 35
4.3.1. Prehrambena industrija 35
4.3.2. Medicinska industrija 37
4.3.3. Petrokemijska industrija 38
4.3.4. Rudarstvo 39
5. EKSPERIMENTALNI DIO 40
5.1. Analiza mikrostrukture 41
5.1.1. Usporedba poliranih površina i analiza poroznosti 42
5.1.2. Analiza nagrižene površine 48
5.1.3. Analiza veličine karbidnih zrna 51

5.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava 56
5.2.1. Ispitivanje tvrdoće 56
5.2.2. Ispitivanje lomne žilavosti po Palmqvistu 60
5.3. Ispitivanje korozijske postojanosti 63
5.3.1. Ispitivanje elektropotencijala korozije (E_{corr}) 64
5.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora (R_p) metodom linearne polarizacije 65
5.3.3. Tafelova ekstrapolacija 67
6. ZAKLJUČAK 70
LITERATURA 71
PRILOZI 74

POPIS SLIKA

Slika 1: Slijed operacija pri dobivanju proizvoda metalurgijom praha [2] 2
Slika 2: Faze sinteriranja u rastaljenoj fazi [2] 3
Slika 3: Primjeri primjene metalurgije praha [4] 4
Slika 4: Ključne osobe za razvoj tvrdih metala: a) Henri Moissan, b) Franz Skaupy [6], [7] ... 5
Slika 5: Rana brošura o komercijalnom tvrdom metalu WIDIA [5] 6
Slika 6: Dvofazna mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [12] 10
Slika 7: Podjela tvrdih metala prema veličini zrna karbidne faze [2] 11
Slika 8: Povezanost udjela veziva i veličine zrna karbidne faze s dobivenim svojstvima tvrdih metala [12] 12
Slika 9: Utjecaj temperature primjene na tvrdoću tvrdih metala [13] 13
Slika 10: Usporedba mehaničkih svojstava tvrdih metala s materijalima slične primjene [12] 13
Slika 11: Logo REACH programa [17] 16
Slika 12: Usporedba mikrostruktura tvrdih metala s različitim vezivima [12] 16
Slika 13: Usporedba faznih dijagrama WC-Co i WC-Fe [18] 18
Slika 14: Usporedba faznih dijagrama WC-Co i WC-Ni [18] 18
Slika 15: Utjecaj Si dodatka u WC-Ni tvrdim metalima [19] 19
Slika 16: Fe-Ni-W-C dijagrami za različiti udio veziva [18] 20
Slika 17: Ovisnost mehaničkih svojstava WC-Fe-Ni sustava o omjeru Fe:Ni [20] 21
Slika 18: Mehanička svojstva tvrdih metala u ovisnosti o udjelu i vrsti veziva [15] 22
Slika 19: Usporedba tvrdoće nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [21] 24
Slika 20: Usporedba savojne čvrstoće nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [21] 24
Slika 21: Usporedba lomne žilavosti nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [21] 25
Slika 22: Rezultati ispitivanja tvrdoće WC-Fe-Mn tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i masenom udjelu dodatka ugljika [22] 26
Slika 23: Rezultati ispitivanja lomne žilavosti WC-Fe-Mn tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i masenom udjelu dodatka ugljika [22] 26
Slika 24: Savojna čvrstoća WC-Fe-Cu sustava za različiti maseni udio Cu [23] 27
Slika 25: Tvrdoća WC-Fe-Cu sustava za različiti maseni udio Cu [23] 28
Slika 26: Usporedba mehaničkih svojstava WC-AISI304 i WC-Co [24] 29
Slika 27: SEM prikaz mikrostrukture WC-γ-HEA tvrdog metala [12] 30
Slika 28: Usporedba lomne žilavosti i tvrdoće WC-Fe-Al i WC-Co [26] 31
Slika 29: Ovisnost mehaničkih svojstava WC-Fe-Ni-Al sustava o temperaturi sinteriranja [28] 32
Slika 30: Ovisnost tvrdoće o masenom udjelu Ni_3Al u vezivu [27] 32
Slika 31: Ovisnost mehaničkih svojstava WC- Al_2O_3 tvrdih metala o volumnom udjelu veziva [29] 33
Slika 32: Vrijednosti tvrdoće WC-MgO tvrdih metala za različite temperature sinteriranja [30] 34
Slika 33: Primjeri strojnih dijelova od tvrdih metala u prehrambenoj industriji [32] 36
Slika 34: Primjeri uporabe tvrdih metala u medicinskoj industriji [33] 37
Slika 35: Primjeri uporabe tvrdih metala u petrokemijskoj industriji [34] 38
Slika 36: Primjeri uporabe tvrdih metala u rudarstvu [35] 39
Slika 37: Ispitani uzorci: WC-11Ni (lijevo) i WC-11Co (desno) 40
Slika 38: Zwick Roell ZHVμ Micro Vickers Hardness Tester [37] 42

Slika 39: Analiza polirane površine pri povećanju 50x 42
Slika 40: Fotomikrografi poroziteta A02, A04, A06 i A08 pri povećanju 200x [2] 43
Slika 41: Fotomikrografi poroziteta B02, B04, B06 i B08 pri povećanju 100x [38] 44
Slika 42: Snimka polirane površine WC-11Ni uzorka pri povećanju 200x 46
Slika 43: Analiza poroznosti WC-11Ni uzorka nakon obrade u ImageJ softveru 46
Slika 44: Snimka polirane površine WC-11Co uzorka pri povećanju 200x 47
Slika 45: Analiza poroznosti WC-11Co uzorka nakon obrade u ImageJ softveru 47
Slika 46: Nagrizanje uzoraka u Murakamijevoj otopini 48
Slika 47: Nagrižene površine WC-11Ni uzoraka pri povećanju 200x 49
Slika 48: Nagrižene površine WC-11Co uzoraka pri povećanju 200x 50
Slika 49: FESEM snimka WC-11Ni uzorka pri povećanju 20 000x 53
Slika 50: FESEM snimka WC-11Co uzorka pri povećanju 20 000x 53
Slika 51: Mjerenje tvrdoće po Vickersu [2] 56
Slika 52: Primjer otiska ispitanog WC-11Ni uzorka pri povećanju 500x 57
Slika 53: Karakteristične veličine otiska za proračun žilavosti i lomne žilavosti [44] 61
Slika 54: Sustav za ispitivanje korozijske postojanosti 63
Slika 55: Mjerenje korozijskog potencijala WC-11Ni uzorka 64
Slika 56: Mjerenje korozijskog potencijala WC-11Co uzorka 65
Slika 57: Dijagram polarizacijske krivulje WC-11Ni uzorka 66
Slika 58: Dijagram polarizacijske krivulje WC-11Co uzorka 67
Slika 59: Princip Tafelove ekstrapolacije [45] 68
Slika 60: Tafelov dijagram s obradom rezultata WC-11Ni uzorka 69
Slika 61: Tafelov dijagram s obradom rezultata WC-11Co uzorka 69

POPIS TABLICA

Tablica 1: Usporedba prednosti i nedostataka metalurgije praha [2] 4
Tablica 2: Popis karbida u tvrdim metalima s pripadajućim svojstvima [9] 7
Tablica 3: Primjer ovisnosti fizikalnih i mehaničkih svojstava tvrdih metala o kemijskom sastavu [8] 9
Tablica 4: Utjecaj masenog udjela kobalta na svojstva WC-Co tvrdih metala [11] 9
Tablica 5: Primjena tvrdih metala prema veličini karbidne faze [2] 11
Tablica 6: Popis svojstava WC-Co tvrdog metala 14
Tablica 7: Usporedba mehaničkih svojstava WC-Co i WC-Fe-Mn tvrdih metala [22] 25
Tablica 8: Vrijednosti tvrdoće i lomne žilavosti WC-ZrO_2 tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i udjelu veziva [31] 34
Tablica 9: WC-Ni tvrdi metali u prehrambenoj industriji [32] 36
Tablica 10: WC-Co-Ni tvrdi metali u medicinskoj industriji [33] 37
Tablica 11: WC-Ni tvrdi metali u petrokemijskoj industriji [34] 38
Tablica 12: Tvrdi metali s alternativnim vezivima u rudarstvu [35] 39
Tablica 13: Karakteristike polaznih prahova u ispitanim uzorcima [36] 41
Tablica 14: Klase poroziteta prema volumnom udjelu pora [15] 44
Tablica 15: Analiza poroznosti promatranih uzoraka 45
Tablica 16: Parametri nagrizanja uzoraka 48
Tablica 17: Proračun veličine karbidnih zrna 54
Tablica 18: Proračun prosječne veličine β - faze 55
Tablica 19: Snimke otisaka i rezultati mjerenja tvrdoće WC-11Ni uzorka 58
Tablica 20: Snimke otisaka i rezultati mjerenja tvrdoće WC-11Co uzorka 59
Tablica 21: Usporedba tvrdoće WC-11Ni i WC-11Co 60
Tablica 22: Proračun žilavosti i lomne žilavosti uzoraka 62
Tablica 23: Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije 67
Tablica 24: Rezultati ispitivanja metodom Tafelove ekstrapolacije 68

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
d	mm	aritmetička sredina dijagonala d_1 i d_2
d_α	nm	prosječna duljina zrna α faze
d_β	nm	prosječna veličina β - faze
F	N	primijenjena sila
HV	N/mm^2	tvrdoća po Vickersu
I	μA	jakost električne struje
L_1, L_2, L_3, L_4	μm	duljine pukotina Vickers otiska
L_T	mm	ukupna duljina ispitane linije podijeljena s povećanjem mikroskopa
L_{T1}	mm	duljina pojedine linije
M		povećanje mikroskopa
$m_{V\alpha}$		maseni udio α faze
$m_{V\beta}$		maseni udio β faze
n		broj ispitanih linija
N_α		ukupan broj zrna presječenih ispitanom linijom
R_p	$k\Omega\ cm^2$	polarizacijski otpor
S	cm^2	površina radne elektrode izložena elektrolitu
T	μm	ukupna duljina pukotina
$V_{V\alpha}$		volumni udio α faze
$V_{V\beta}$		volumni udio β - faze
W_G	N/mm	žilavost po Palmqvistu
W_{Gsr}	N/mm	srednja vrijednost žilavosti po Palmqvistu
W_k	$MN/m^{3/2}$	lomna žilavost po Palmqvistu
W_{ksr}	$MN/m^{3/2}$	srednja vrijednost lomne žilavosti po Palmqvistu
ΔE	mV	razlika potencijala
ρ_α	g/cm^3	gustoća α faze
ρ_β	g/cm^3	gustoća β faze

SAŽETAK

Tvrdi metali s alternativnim vezivima područje su intenzivnog znanstvenog istraživanja. U gotovo stogodišnjoj povijesti tvrdih metala najčešće su primjenjivani WC-Co sustavi zbog zadovoljavajuće kombinacije mehaničkih svojstava. Uslijed visoke cijene kobalta, toksičnosti Co prašine te sve većih industrijskih zahtjeva počelo se pribjegavati istraživanju i primjeni tvrdih metala s alternativnim vezivima.

U radu su uvodno opisane osnove o metalurgiji praha te povijest, kemijski sastav, mikrostruktura i svojstva tvrdih metala. Pojašnjeni su razlozi istraživanja alternativnih veziva, detaljno je opisan pregled različitih vrsta alternativnih veziva prema trenutno dostupnim znanstvenim radovima te su prikazani primjeri primjene tvrdih metala s alternativnim vezivima. U eksperimentalnom dijelu rada ispitani su mikrostruktura, mehanička svojstva te korozijska postojanost WC-11Ni i WC-11Co uzoraka tvrdih metala.

Rezultati ispitivanja potvrdili su superiorna mehanička svojstva konvencionalnog tvrdog metala. Međutim, ispitani tvrdi metal s alternativnim vezivom posjeduje bolju korozijsku postojanost što mu omogućuje određene industrijske primjene.

Ključne riječi: metalurgija praha, tvrdi metali, alternativna veziva, kobalt, nikal, mikrostruktura, mehanička svojstva, korozijska postojanost

SUMMARY

Hard metals with alternative binders are an area of intensive scientific research. In the almost hundred-year history of hard metals, WC-Co systems have been the most widely used due to the satisfactory combination of their mechanical properties. Due to the high price of cobalt, the toxicity of Co dust and the growing industrial requirements, research and application of hard metals with alternative binders have been more and more investigated.

The introductory part of the paper describes the basics of powder metallurgy and the history, chemical composition, microstructure and properties of hard metals. The reasons for the research of alternative binders are explained, an overview of different types of alternative binders according to currently available scientific literature is described in detail, and examples of the application of hard metals with alternative binders are presented. In the experimental part of the paper, the microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of WC-11Ni and WC-11Co samples of hard metals are examined.

The experimental results confirmed the superior mechanical properties of conventional hard metal. However, the tested hard metal with an alternative binder possesses better corrosion resistance which makes it suitable for certain industrial applications.

Key words: powder metallurgy, hard metals, alternative binders, cobalt, nickel, microstructure, mechanical properties, corrosion resistance

1. UVOD

Ubrzani razvoj industrijske proizvodnje tijekom posljednjih nekoliko stoljeća doprinio je naglom razvoju novih tehnologija i materijala. Tehnologija proizvodnje materijala metalurgijom praha uvela je nove standarde u brojnim industrijskim primjenama. Razvojem metalurgije praha razvili su se i novi materijali koji se ne mogu proizvoditi drugim postupcima. Primjer takvih materijala su tvrdi metali koji su danas postali neizostavni čimbenik u industriji reznih alata.

U skoro stogodišnjoj povijesti tvrdih metala vršila su se brojna istraživanja kako bi se postigla što bolja svojstva materijala te kako bi se zadovoljili sve veći zahtjevi rastuće svjetske industrije. Iako se i danas najčešće koristi prvi komercijalni tvrdi metal (poznatiji kao „WIDIA“), potrebno je daljnje istraživanje kako bi se tvrdi metali mogli koristiti u specifičnim primjenama u kojima se traže još bolja svojstva. Moderna istraživanja uključuju primjenu nanostrukturiranih prahova te alternativnih veziva pri dobivanju tvrdih metala što je detaljno objašnjeno u nastavku rada.

2. METALURGIJA PRAHA

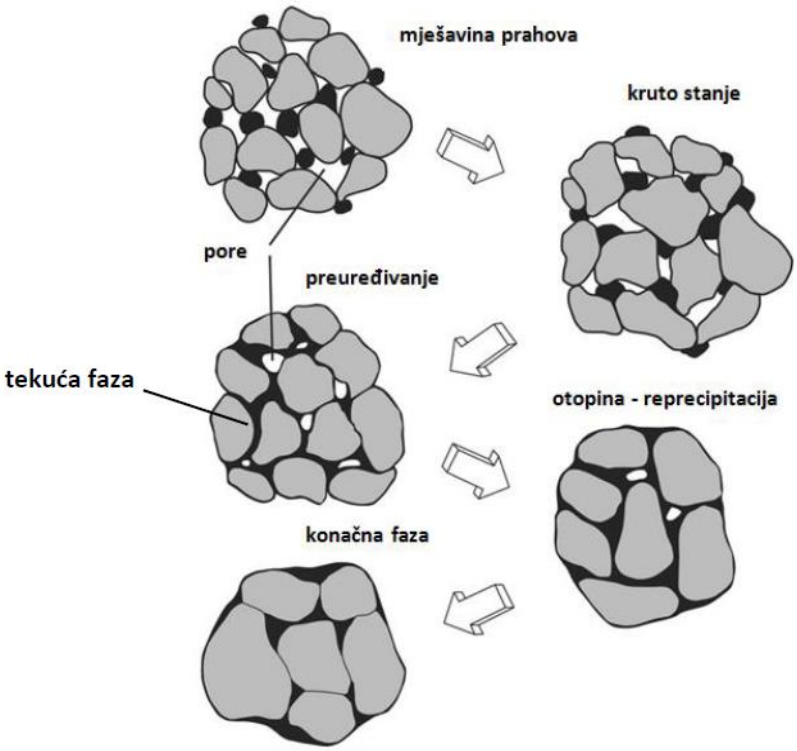
Metalurgija praha podrazumijeva proizvodnju praha i proizvodnju gotovih dijelova toplinskom obradom kompaktiranog praha ispod temperature taljenja. Toplinskom obradom se postižu željeni oblik i svojstva te najčešće daljnja obrada nije potrebna. Slika 1 prikazuje slijed operacija pri dobivanju proizvoda metalurgijom praha [1].



Slika 1: Slijed operacija pri dobivanju proizvoda metalurgijom praha [2]

Ovisno o željenim svojstvima proizvoda odabiru se polazni prahovi i aditivi koji se pripremaju za daljnje tehnološke operacije. Zatim se izabrani prahovi i aditivi podvrgavaju mljevenju i miješanju pri čemu se dodaje tekući medij u svrhu smanjenja trenja između čestica praha i bubnja u mlinu. Miješanje završava uklanjanjem tekućeg medija procesom sušenja. Kako bi se postavila ograničenja na dimenzije i oblik proizvoda, potrebno je izvršiti kompaktiranje koje može biti pri sobnoj (hladno) ili povišenoj (toplo) temperaturi [1].

Najvažnija tehnološka operacija u postupcima metalurgije praha je sinteriranje. Sinteriranje podrazumijeva zagrijavanje kompaktiranog proizvoda ispod temperature taljenja kako bi se čestice praha povezalo metalnom vezom pri čemu raste čvrstoća i tvrdoća. Parametri procesa sinteriranja uključuju temperaturu procesa, vrijeme trajanja procesa te atmosferu u peći. Sinteriranje se može podijeliti na dvije osnovne skupine: sinteriranje u čvrstom stanju i sinteriranje u tekućem stanju [2].



Slika 2: Faze sinteriranja u rastaljenoj fazi [2]

Pri sinteriranju u čvrstoj fazi nastaje mala razlika u volumenu i dimenzijama u odnosu na kompaktirani dio s dobrom kontrolom tolerancije uslijed slabog zgušnjavanja. Proces se temelji na rastu kontaktne površine između zrna pri čemu se stvaraju zatvorene pore.

Sinteriranjem u rastaljenoj fazi (slika 2) nastaju dijelovi sa značajnom promjenom volumena i dimenzija. Ovim postupkom nastaje veća brzina zgušnjavanja uzrokovana pojačanom difuzijom u rastaljenom obliku [2].

Postupci metalurgije praha koriste se za izradu visokokvalitetnih dijelova za razna područja primjene. Pomoću prahova s manjom veličinom zrna te poboljšane čistoće postižu se izuzetne mikrostrukturne karakteristike i mehanička svojstva. Također, proizvodi izrađeni ovim postupcima mogu ispuniti zahtjeve visoke otpornosti na trošenje i rada na visokim temperaturama te se mogu izbjeći defekti koji se pojavljuju u legurama nastalim lijevanjem poput šupljina i uključaka. Popis prednosti i nedostataka ove tehnologije dan je u tablici 1 [1].

Tablica 1: Usporedba prednosti i nedostataka metalurgije praha [2]

Prednosti	Nedostaci
• poboljšana magnetična svojstva u odnosu na konvencionalne tehnologije • postizanje novih mikrostruktura materijala • izrada gotovih oblika bez potrebe za naknadnom obradom • uske tolerancije gotovih dijelova • mogućnost oblikovanja metala koji nisu oblikovljivi drugim tehnologijama • izrada proizvoda načinjenih od smjesa međusobno netopivih metala te smjesa keramike i metala • ostvarivanje željene razine poroziteta • ušteda energije pri proizvodnji • male količine otpadnog materijala • proizvodnja dijelova jednostavne i kompleksne geometrije	• skupi polazni prahovi • visoka cijena opreme za oblikovanje • visoka cijena izrade kalupa za oblikovanje praha • nužna kontrola nakon svake operacije • moguća pojava neželjenog poroziteta pri čemu se pogoršavaju mehanička svojstva • oblik i dimenzija proizvoda uvjetovani su opremom • zbog visokih temperatura sinteriranja nije prikladno za pojedinačnu proizvodnju ili male serije

Budući da dijelovi proizvedeni metalurgijom praha zadovoljavaju visoke zahtjeve koji se postavljaju na mehanička svojstva i uporabu pri visokim temperaturama, upotrebljavaju se u raznim industrijskim područjima poput automobilske, informatičke i zrakoplovne industrije. Također, često se koriste za proizvodnju reznih alata odlične otpornosti na trošenje (slika 3) [1]. Metalurgija praha se koristi za dobivanje različitih vrsta materijala poput nelegiranog čelika, nehrđajućeg čelika, materijala na bazi bakra, aluminija, titana, kositra, zlata, srebra, platine te tvrdih metala [3].



Slika 3: Primjeri primjene metalurgije praha [4]

3. TVRDI METALI

3.1. Povijest tvrdih metala

Prvi sintetizirani spoj načinjen od volframova karbida (WC) djelo je francuskog znanstvenika Henrija Moissana (slika 4a) krajem 19. stoljeća. Prvi takvi spojevi su se dijelili na WC s direktnim raspadanjem na 2800 °C te na W_2C s talištem od 1750 °C. Visoka tvrdoća i otpornost na trošenje WC i W_2C bile su ključne karakteristike spoja za pokušaj stvaranja alata za izvlačenje. Međutim, žilavost tih spojeva je bila ograničena što je onemogućavalo izradu alata. Kako bi se čestice WC bolje povezalo u kruto tijelo čime bi se prevladao problem niske žilavosti, potrebno je bilo pronaći odgovarajući metal koji bi funkcionirao kao vezivo između čestica. Preduvjeti za materijal veziva su uključivali malu razliku u kemijskom afinitetu metala s česticama karbida, nisku temperaturu tališta, smanjenu sposobnost legiranja s karbidima i zadovoljavajuću duktilnost [2]. Grupa znanstvenika predvođena Franzom Skaupyjem (slika 4b) pokušala je prevladati ovaj problem dodavanjem željeznog praha potaknuti Coolidgeovim postupkom poboljšanja duktilnosti volframa. Na taj način nastali su prvi laboratorijski tvrdi metali [5].



a) b)

Slika 4: Ključne osobe za razvoj tvrdih metala: a) Henri Moissan, b) Franz Skaupy [6], [7]

Prvi alat od tvrdog metala načinjen je 1923. godine kada je Karl Schröter sinterirao prethodno kompaktiranu mješavinu WC sa željezom, niklom i kobaltom u svojstvu veziva. Tvrtka Krupp je taj postupak patentirala 1927. godine te je materijal s WC bazom i dodatkom od 6% Co komercijaliziran pod imenom „WIDIA“ (njem. „wie Diamant“) [2]. Na slici 5 prikazana je naslovnica brošure o WIDIA-i iz 1927. s proljetnog sajma u Leipzigu [5].



Slika 5: Rana brošura o komercijalnom tvrdom metalu WIDIA [5]

Daljnji napredak tvrdih metala manifestirao se implementacijom različitih vrsta karbida i njihovih mješavina. Tako su titanovi (TiC), tantalovi (TaC), niobijevi (NbC) i molibdenovi (Mo_2C) karbidi u mješavini sa standardnim WC tvorili nove vrste tvrdih metala s drugačijom mikrostrukturom i mehaničkim svojstvima. 1960.-ih se prionulo dodatnom poboljšavanju mehaničkih svojstva i otpornosti na trošenje tvrdih metala postupcima inženjerstva površina. Nanošenjem prevlaka od titanovog karbida (TiC), titanovog nitrida (TiN), titanovog karbonitrida (TiCN) te aluminijevog oksida (Al_2O_3) postigao se značajan napredak u otpornosti na abraziju što je od izrazite važnosti za alatne primjene tvrdih metala. Moderna istraživanja u području tvrdih metala uključuju primjenu nanostrukturiranih prahova te alternativnih veziva [2].

3.2. Kemijski sastav

Tvrdi metali sastoje se od osnove koju čine karbidi i veziva [8]. Kao što je ranije navedeno, prva komercijalna kombinacija karbida i veziva WIDIA sastoji se od WC i 6% Co. 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 [9].

Tablica 2: Popis karbida u tvrdim metalima s pripadajućim svojstvima [9]

Karbid	Kristalna struktura	Parametar rešetke, nm	Temperatura taljenja, °C	Nominalni 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 raspada u odnosu na ostale karbide su glavni razlozi čestog korištenja WC [9]. Također, volfram se dobro otapa u kobaltu, tvrdi metali na bazi WC se lako prevlače te se mogu podvrgnuti temperaturama do 900 °C [10].

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 bolje otpornosti na trošenje [9].

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 [9]. Također, koristi se i kao inhibitor rasta zrna u nanostrukturiranim i ultra finim tvrdim metalima [2].

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 bridova alata [8]. Slično TiC se ponašaju i ostali metalni karbidi IVa skupine periodnog sustava elemenata poput cirkonijevog karbida (ZrC) i hafnijevog karbida (HfC) [9].

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 [8]. Ostali metalni karbidi Va skupine periodnog sustava elemenata poput vanadijevog karbida (VC) i niobijevog karbida (NbC) slično se ponašaju poput TaC [9].

Usporedba svojstava tvrdih metala u ovisnosti o kemijskom sastavu prikazana je u tablici 3. Iz tablice je vidljivo da kemijski sastav uvelike određuje konačna svojstva tvrdih metala.

Tablica 3: Primjer ovisnosti fizikalnih i mehaničkih svojstava tvrdih metala o kemijskom sastavu [8]

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

Vezivni materijal u tvrdim metalima služi ponajprije kako bi se postigla zadovoljavajuća žilavost koju karbidi samostalno ne mogu ostvariti. Najčešće korišteni vezivni materijal je kobalt (Co), a kao alternativna veza koriste se nikal (Ni) i željezo (Fe). Udio veziva u tvrdim metalima uvelike određuje konačna svojstva materijala što je vidljivo iz tablice 4. Pri većem masenom udjelu veziva tvrdoća i modul elastičnosti se smanjuju, ali se povisuju žilavost i savojna čvrstoća [8].

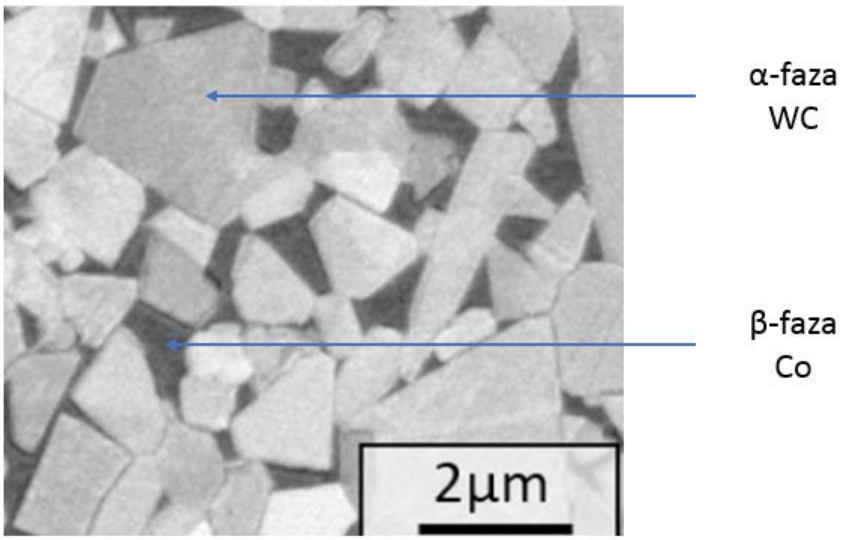
Tablica 4: Utjecaj masenog udjela kobalta na svojstva WC-Co tvrdih metala [11]

Sadržaj kobalta %	Gustoća g/cm^3	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

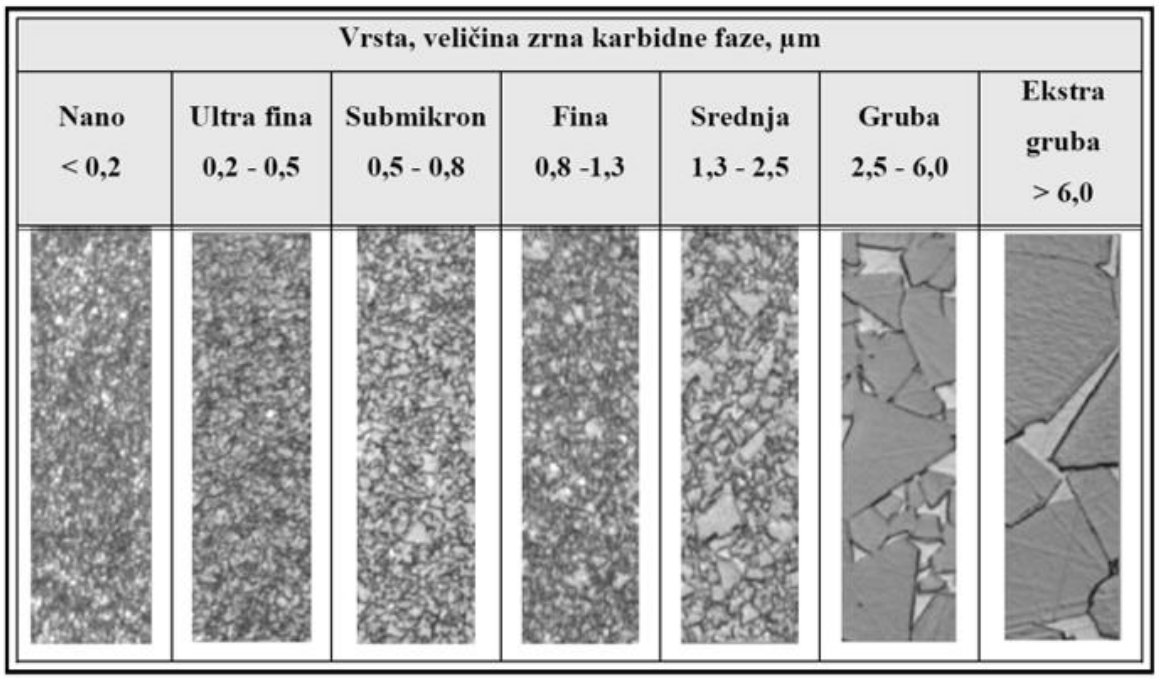
3.3. Mikrostruktura

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 $(Co_3W_3)C$ i $(Co_6W_6)C$. Ostali defekti se odnose na nevezani ugljik ili grafit [2].

Karakteristike mikrostrukture WC-Co tvrdog metala uključuju veličinu zrna karbidne homogene faze, volumni udio Co matrice te sastav Co matrice. Slika 6 prikazuje standardnu mikrostrukturu dvofaznog tvrdog metala pod skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). Veličina zrna karbidne faze može se podijeliti na 7 različitih veličina prema EN ISO 4499-2:2008 normi. Slika 7 prikazuje mikrostrukturne prikaze prethodno navedene podjele uz granice intervala veličine zrna. S povećanjem zrna karbidne faze mijenjaju se mehanička svojstva, a samim tim i primjena tvrdih metala. Popis primjena prema vrsti čestica karbidne faze dan je u tablici 5, a pojednostavljeni prikaz ovisnosti poželjnih svojstava tvrdih metala o veličini čestica karbidne faze i udjela veziva demonstriran je na slici 8 [2].



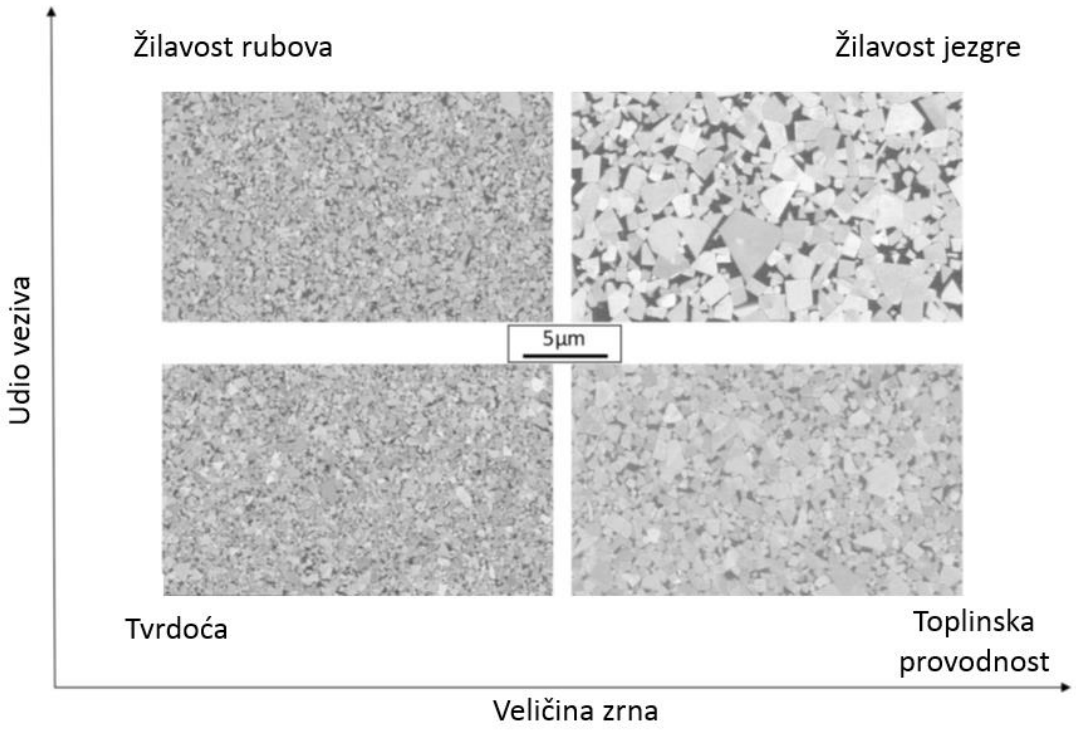
Slika 6: Dvofazna mikrostruktura WC-Co tvrdog metala [12]



Slika 7: Podjela tvrdih metala prema veličini zrna karbidne faze [2]

Tablica 5: Primjena tvrdih metala prema veličini karbidne faze [2]

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

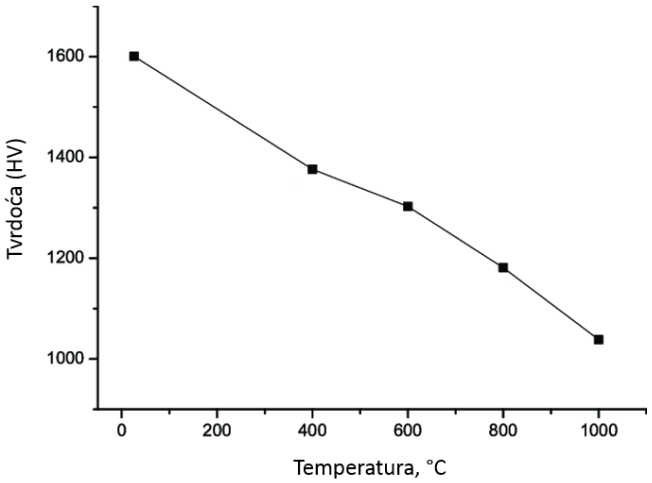


Slika 8: Povezanost udjela veziva i veličine zrna karbidne faze s dobivenim svojstvima tvrdih metala [12]

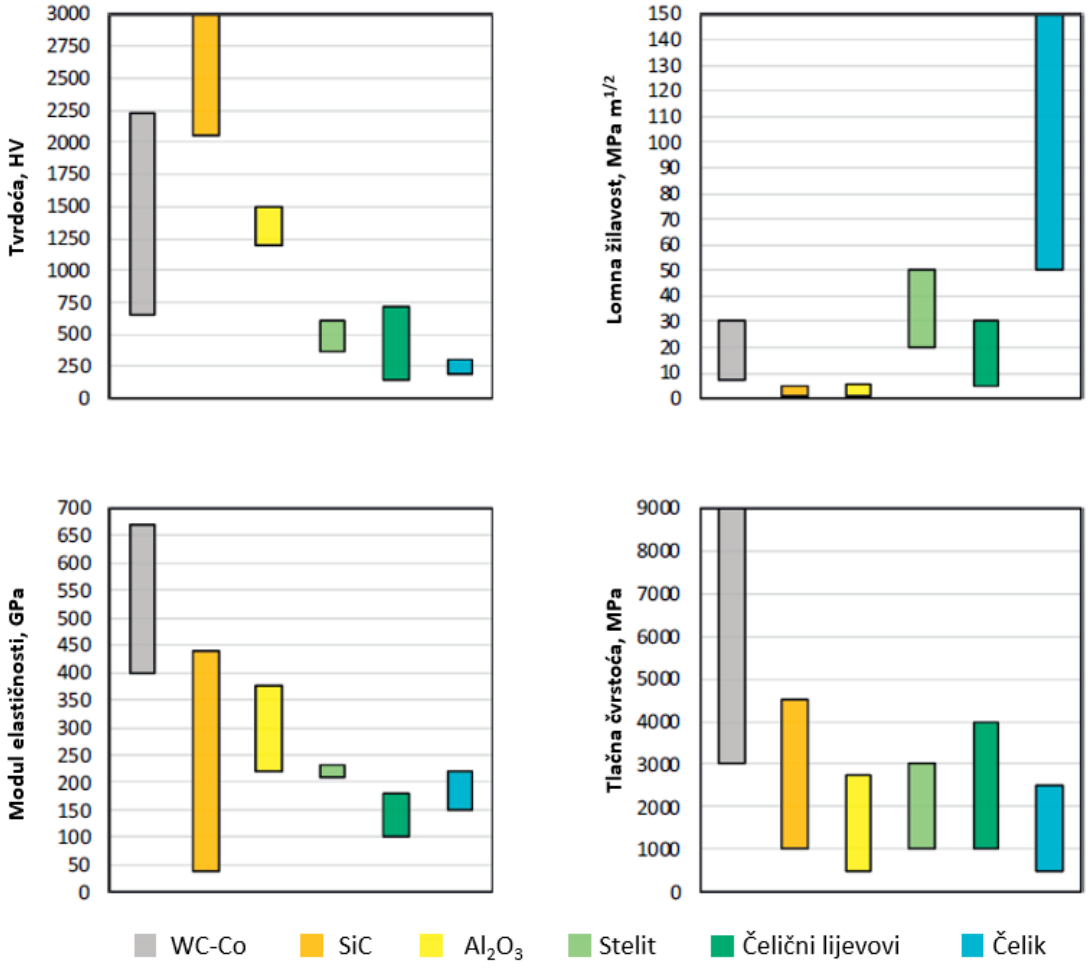
3.4. Svojstva

U prethodnim poglavljima se već vidjelo kako 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 9 je prikazana ovisnost tvrdoće o temperaturi primjene tvrdih metala [13].

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 [1]. Slika 10 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 [12].



Slika 9: Utjecaj temperature primjene na tvrdoću tvrdih metala [13]



Slika 10: Usporedba mehaničkih svojstava tvrdih metala s materijalima slične primjene [12]

Mehanička svojstva tvrdih metala su najvažniji razlog njihove primjene te se stoga većina znanstvenih radova zasniva upravo na istraživanju mehaničkih svojstava tvrdih metala. Međutim, za dobivanje općeg dojma o svim vrijednostima materijala, potrebno je poznavati i ostala svojstva materijala. Tablica 6 prikazuje popis svih relevantnih svojstava za najčešće primjenjivan tvrdi metal (WC- 6% Co). Podaci su preuzeti s licenciranog CES Edupack 2019 softvera.

Tablica 6: Popis svojstava WC-Co tvrdog metala

Mehanička svojstva	
Youngov modul elastičnosti, GPa	634-666
Savojni modul elastičnosti, GPa	634-666
Modul smičnosti, GPa	259-273
Modul stlačivosti, GPa	377-396
Poissonov koeficijent	0,21-0,22
Granica razvlačenja, MPa	1650-1820
Vlačna čvrstoća, MPa	1950-2150
Tlačna Čvrstoća, MPa	5240-5780
Savojna čvrstoća, MPa	1950-2150
Maksimalno produljenje, %	0,4-0,8
Tvrdoća, HV	1430-1580
Dinamička izdržljivost (10^7 ciklusa), MPa	1460-1610
Lomna žilavost, MPa $m^{1/2}$	9,6-10,5

Opća svojstva	
Gustoća, kg/m^3	14700-15000
Cijena, HRK/kg	351-525
Toplinska svojstva	
Temperatura taljenja, °C	1470-1490
Maksimalna radna temperatura, °C	600-630
Toplinska provodnost, W/m°C	96-104
Specifični toplinski kapacitet, J/kg°C	198-206
Koeficijent toplinskog istezanja, 1/°C	4,9-5,1
Standardna entalpija taljenja, kJ/kg	200-300
Zapaljivost	Nezapaljiv
Električna svojstva	
Električna otpornost, μΩ cm	14,5-25,5

Kemijska postojanost	
Voda, slana voda, slabe kiseline, slabe lužine, organska otapala, UV zračenje, oksidacija na 500 °C	Odlična
Jake kiseline	Prihvatljiva
Jake lužine, halogeni elementi, utjecaj stranih metalnih elemenata	Ograničena uporaba
Recikličnost	
Downcycle, odlaganje	Da
Recikliranje, biorazgradivost, dobivanje energije spaljivanjem	Ne
Optička svojstva	
Boja	Crna
Prozirnost	Neproziran
Potrošnja energije i CO_2 otisak	
Sadržana energija pri primarnoj proizvodnji, MJ/kg	969-1070
CO_2 otisak pri primarnoj proizvodnji, kg/kg	72,6-80,2
Sadržana energija pri oblikovanju, MJ/kg	10-22
CO_2 otisak pri oblikovanju, kg/kg	1,5-1,65

4. ALTERNATIVNA VEZIVA U TVRDIM METALIMA

Kao što je prije navedeno, veziva u tvrdim metalima su nužna kako bi se stvorila tekuća 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 [12].
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) [14].

4.1. Razlozi istraživanja alternativnih veziva

Iako je nedvojbeno da Co kao vezivo postiže najbolja mehanička svojstva u tvrdim metalima, sve su češća istraživanja primjene alternativnih veziva u tvrdim metalima. U nastavku su navedeni glavni razlozi smanjenja udjela ili uklanjanja kobalta iz tvrdih metala.

1. Visoka cijena uslijed nestašice Co na tržištu pri čemu su u slabije razvijenim zemljama rude Co manje dostupne.
2. Nemogućnost ispunjavanja sve većih industrijskih zahtjeva otpornosti na koroziju i otpornosti na trošenje.
3. 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 [15]. 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 [16]. Program Europske unije *REACH* (*Regulation on chemicals and their safe use*) (slika 11) prepoznao je Co i njegove spojeve kao potencijalno opasne za zdravlje te je u budućnosti moguća ograničena primjena Co i/ili njegovih spojeva [17].

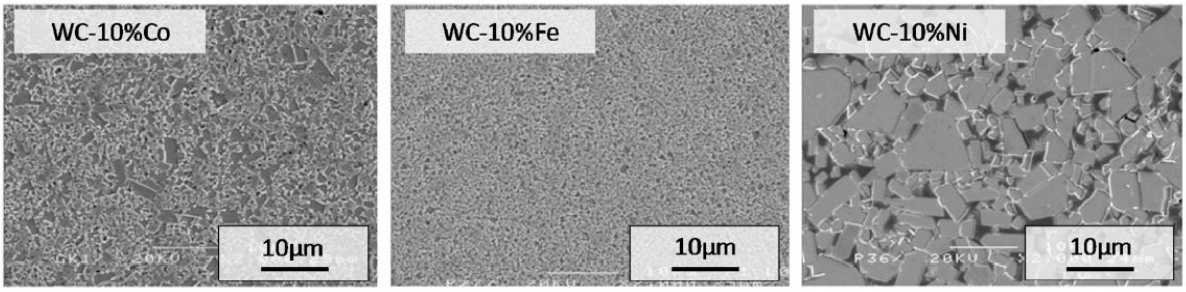


Slika 11: Logo REACH programa [17]

4.2. Vrste alternativnih veziva

4.2.1. Fe-Ni-Co veziva

Najčešća alternativa korištenju kobalta su nikal i željezo. Problem korištenja nikla je što ima puno manju mogućnost stvaranja dislokacija čime se ne postižu zadovoljavajuća svojstva, dok je problem korištenja željeza tendencija stvaranja martenzita tijekom hlađenja. Međutim, kombinacijom ta tri metala mogu se dobiti veziva zadovoljavajućih karakteristika [12]. Usporedba mikrostruktura tvrdih metala s 10% Co, 10% Fe i 10% Ni dana je na slici 12.

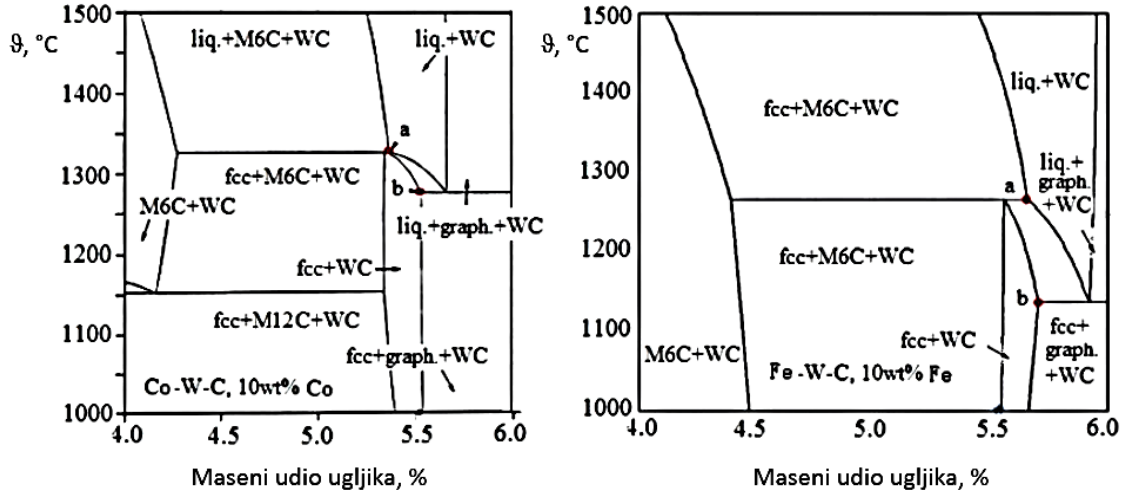


Slika 12: Usporedba mikrostruktura tvrdih metala s različitim vezivima [12]

4.2.1.1. WC-Fe sustavi

Željezo (Fe) se kao moguće vezivo promatralo već od prvih patenata tvrdih metala 1920-ih godina [18]. 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 [12]. 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 [18].

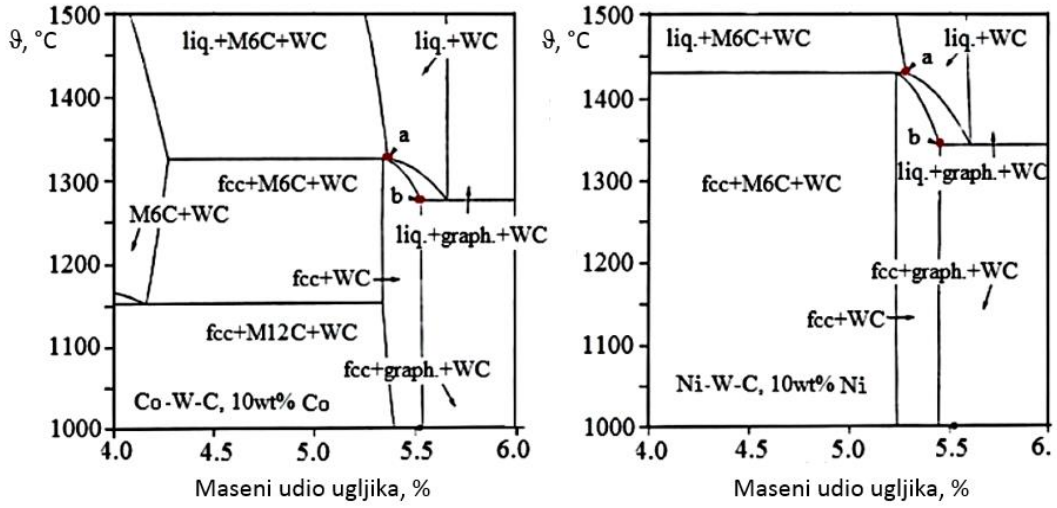
Međutim, nakon objavljivanja prvog ternarnog dijagrama Fe-W-C dokazano je da je željezo sklono stvaranju η – faze (M_6C) zbog visokog afiniteta ugljika prema željezu. Stvaranje η – faze značajno pogoršava mehanička svojstva tvrdih metala. Savojna čvrstoća tvrdih metala koje koriste isključivo Fe kao 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 13 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 [18].



Slika 13: Usporedba faznih dijagrama WC-Co i WC-Fe [18]

4.2.1.2. WC-Ni sustavi

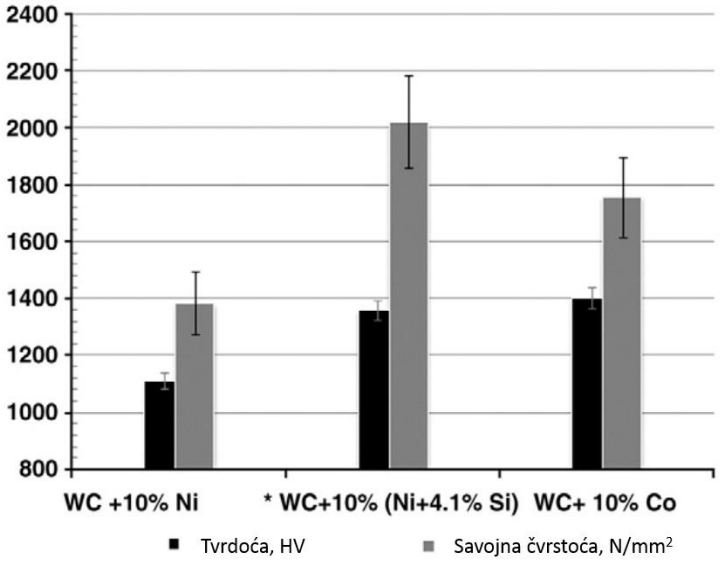
Nikal (Ni) sadrži sličnu strukturu i svojstva kobaltu te je stoga uporaba Ni kao alternativnog veziva istraživana od prvih patenata tvrdih metala [18]. Korištenjem nikla postiže se grublja mikrostruktura zbog bolje topivosti WC u Ni. Bolja korozijska postojanost Ni od Co rezultirala je korištenjem WC-Ni (s ili bez kobalta) tvrdih metala u proizvodima gdje se osim izrazitih mehaničkih svojstava tražila i kemijska postojanost [12]. 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 veću udaljenost između minimalne i maksimalne vrijednosti masenog udjela ugljika od standardnih WC-Co sustava (slika 14) [18].



Slika 14: Usporedba faznih dijagrama WC-Co i WC-Ni [18]

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 [18].

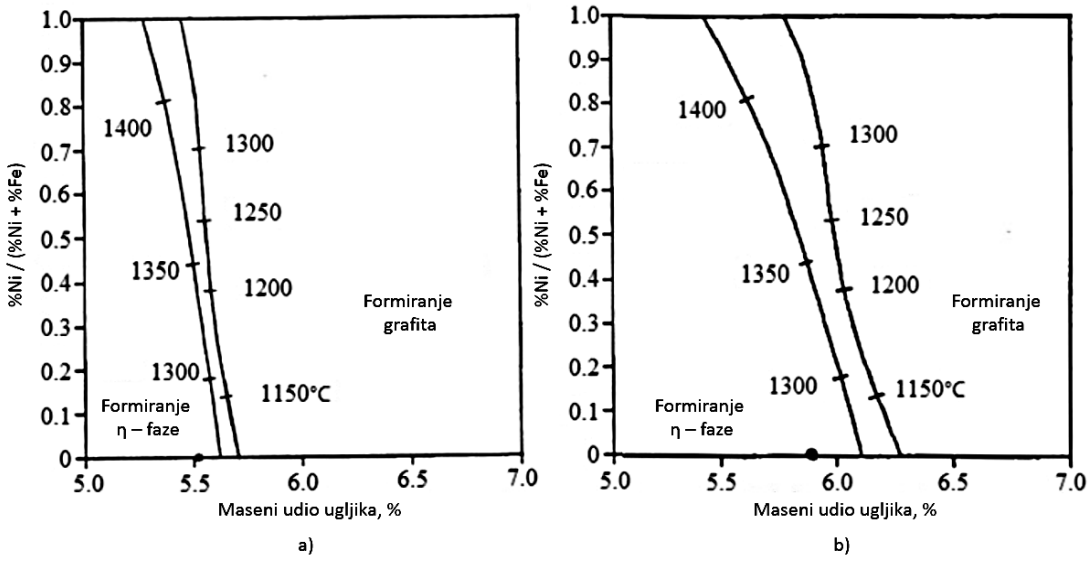
Prevladavanje problema slabijih mehaničkih svojstava može se riješiti smanjenjem rasta zrna tijekom sinteriranja ili dodavanjem ultra finih do nano karbida koji djeluju kao inhibitori rasta zrna [12]. Također, bolja mehanička svojstva tvrdih metala s Ni vezivom mogu se postići dodatkom silicija (Si) (slika 15). 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 [19].



Slika 15: Utjecaj Si dodatka u WC-Ni tvrdim metalima [19]

4.2.1.3. WC-Fe-Ni sustavi

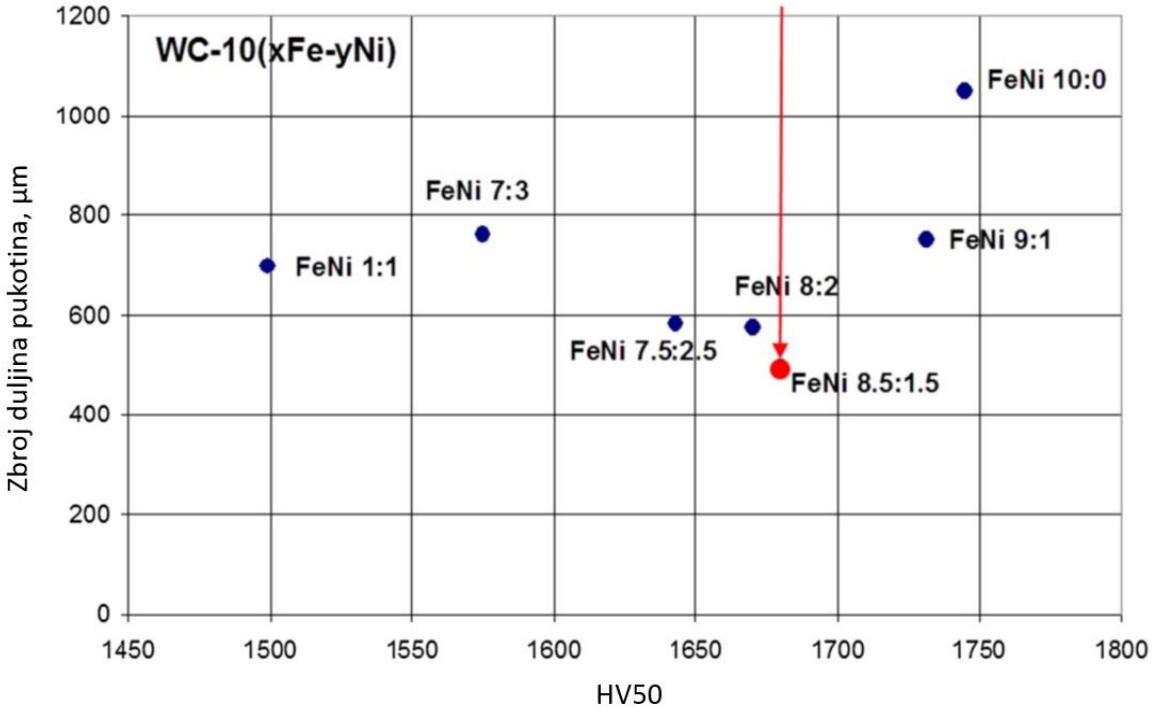
Kombinacija Fe-Ni u tvrdim metalima prvi put je uspješno implementirana 1957. godine. Istraživanja su pokazala kako mehanička svojstva uvelike ovise o prisutnosti η – faze ili grafita. Kako bi se izbjegle navedene faze i postigla optimalna dvofazna struktura, potrebno je bilo istražiti Fe-Ni-W-C dijagram. Na slici 16 prikazana je projekcija Fe-Ni-W-C dijagrama za 10% (slika 16a) i 20% (slika 16b) 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 [18].



Slika 16: Fe-Ni-W-C dijagrami za različiti udio veziva [18]

Optimalan omjer Fe:Ni u WC-Fe-Ni sustavima istražio je Schubert sa suradnicima 2014. Slika 17 prikazuje ovisnost zbroja duljine pukotina prilikom utiskivanja indentora o tvrdoći po Vickers metodi. Zbroj duljina pukotina obrnuto je proporcionalan žilavosti materijala te je stoga poželjna što manja vrijednost. Ispitano je sedam uzoraka koji sadrže 10% veziva u različitim omjerima te se pokazalo da je omjer Fe:Ni = 8,5:1,5 optimalan. Žilavost WC-Fe-Ni sustava s 10% veziva raste s većim udjelom Fe sve do navedenog omjera. Iako se pri još manjem masenom udjelu Ni povećava tvrdoća, 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 [20].

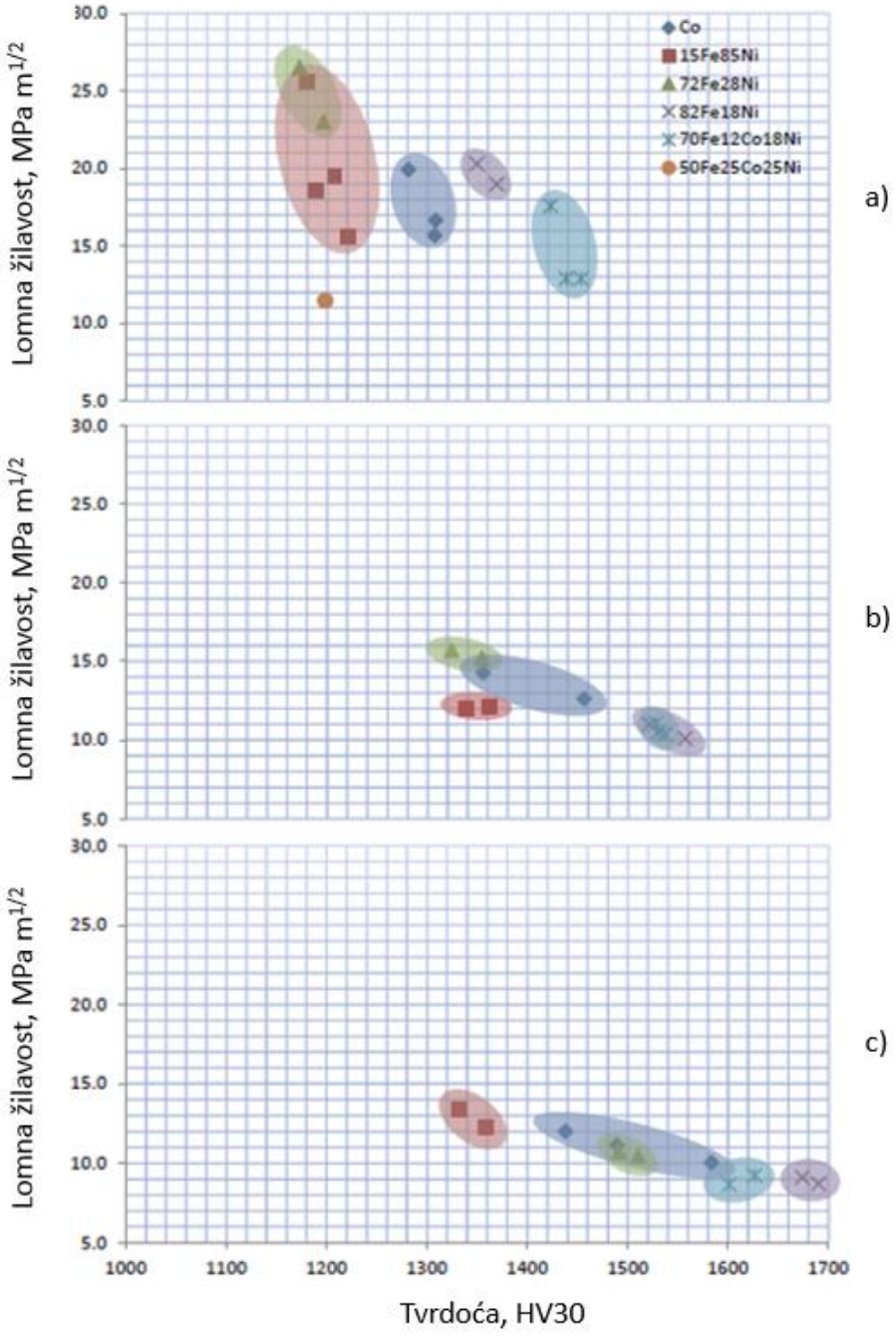


Slika 17: Ovisnost mehaničkih svojstava WC-Fe-Ni sustava o omjeru Fe:Ni [20]

4.2.1.4. WC-Fe-Ni-Co sustavi

Alternativna veziva tvrdih metala uključuju i djelomičnu zamjenu Co u WC-Fe-Ni-Co sustavima. Usporedne podatke mehaničkih svojstava za šest različitih tvrdih metala objavio je Liu 2014. Lomna žilavost i tvrdoća ispitane su za tvrde metale s 20%, 15% i 10% masenog udjela veziva te su prikazane na slici 18. Navedeni tvrdi metali su posjedovali sljedeći kemijski sastav veziva:

1) 100% Co,
2) 15% Fe, 85% Ni,
3) 72% Fe, 28% Ni,
4) 82% Fe, 18% Ni,
5) 70% Fe, 12% Co, 18% Ni,
6) 50% Fe, 25% Co, 25% Ni, [15].



Slika 18: Mehanička svojstva tvrdih metala u ovisnosti o udjelu i vrsti veziva [15]
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 18 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 [15].

Slike 18 b) i 18 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 [15].

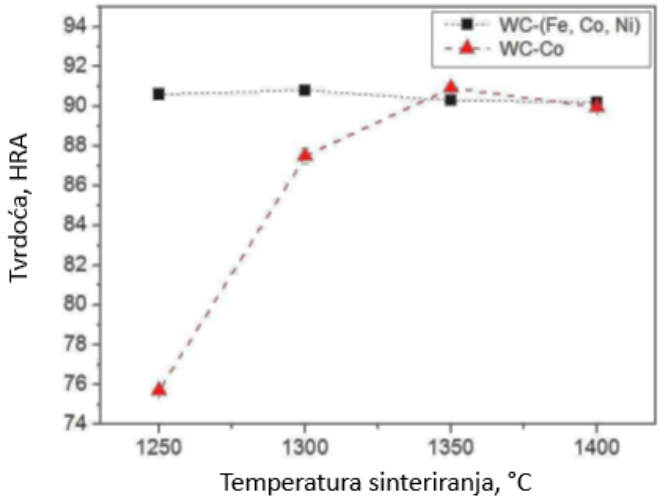
Kako bi se utvrdila međusobna povezanost između temperature sinteriranja nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co tvrdih metala i njihovih mehaničkih svojstava, Chang i suradnici proveli su ispitivanja tvrdoće, savojne čvrstoće i lomne žilavosti te ih usporedili sa nanostrukturiranim WC-Co tvrdim metalima. Udio 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 19, 20 i 21 [21].

Na slici 19 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 [21].

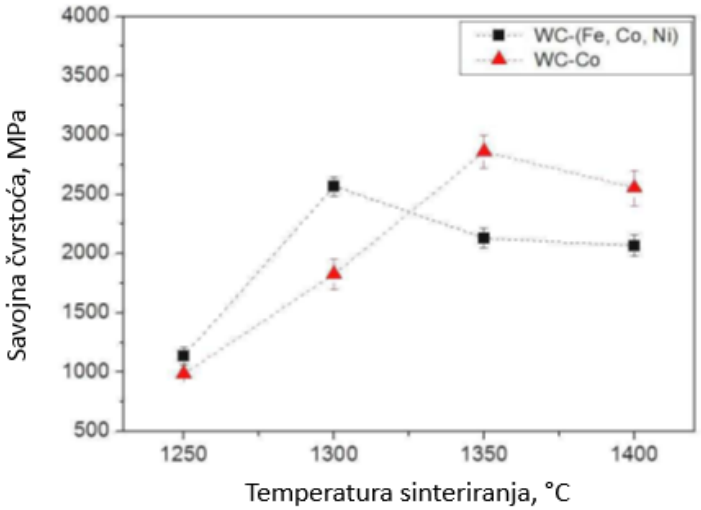
Slika 20 prikazuje usporedbu savojne čvrstoće za iste tvrde metale pri različitim temperaturama sinteriranja. Utjecaj temperature sinteriranja značajan je u oba slučaja, a WC-Co sustav prikazuje nešto višu maksimalnu vrijednost savojne čvrstoće [21].

Ovisnost lomne žilavosti o temperaturi sinteriranja za navedene tvrde metale prikazana je na slici 21. 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,

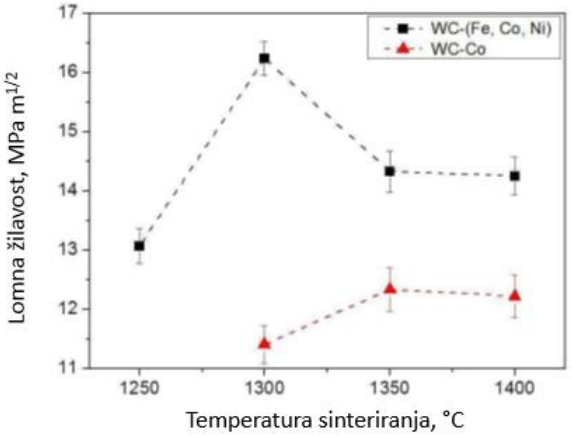
odnosno 1350 °C za WC-Co. Ukoliko se zanemari mala razlika u savojnoj čvrstoći, može se ustvrditi kako nanostrukturirani WC-Fe-Ni-Co posjeduje superiorna mehanička svojstva u odnosu na nanostrukturirani WC-Co [21].



Slika 19: Usporedba tvrdoće nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [21]



Slika 20: Usporedba savojne čvrstoće nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [21]



Slika 21: Usporedba lomne žilavosti nanostrukturiranih WC-Fe-Ni-Co i WC-Co [21]

4.2.2. Fe-Mn veziva

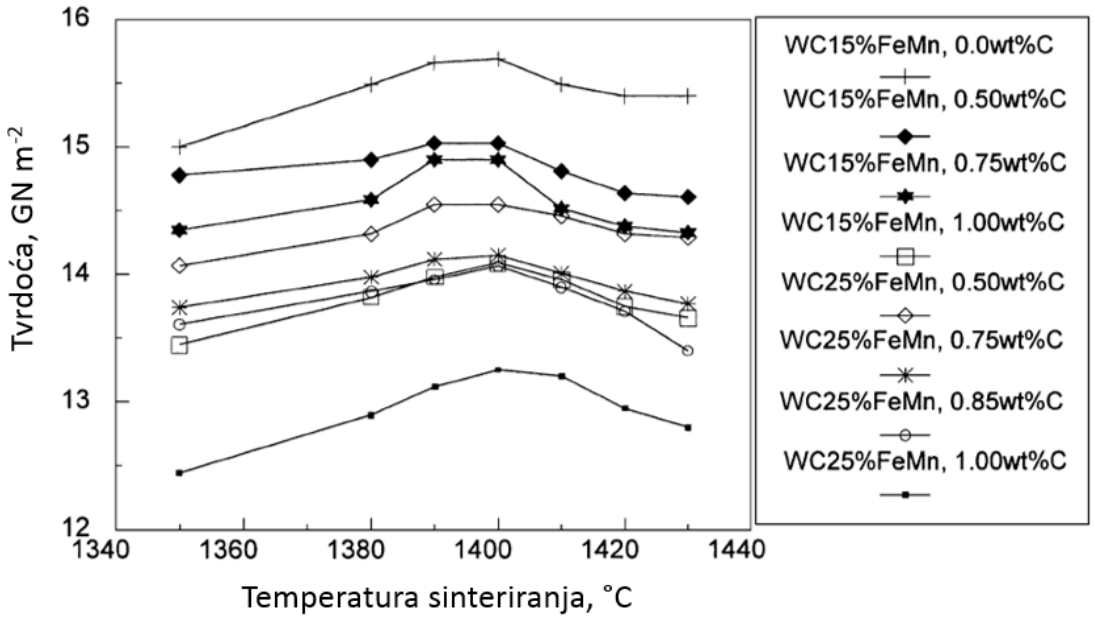
Mangan (Mn) u Fe-Mn vezivima poput Ni stabilizira austenitnu fazu (koja je potrebna za transformaciju u martenzit pri sinteriranju) te je jeftiniji od Ni. Fe-Mn legure posjeduju visoku čvrstoću i otpornost na trošenje, a za razliku od Co u potpunosti su netoksični [18].

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 [22].

Tablica 7: Usporedba mehaničkih svojstava WC-Co i WC-Fe-Mn tvrdih metala [22]

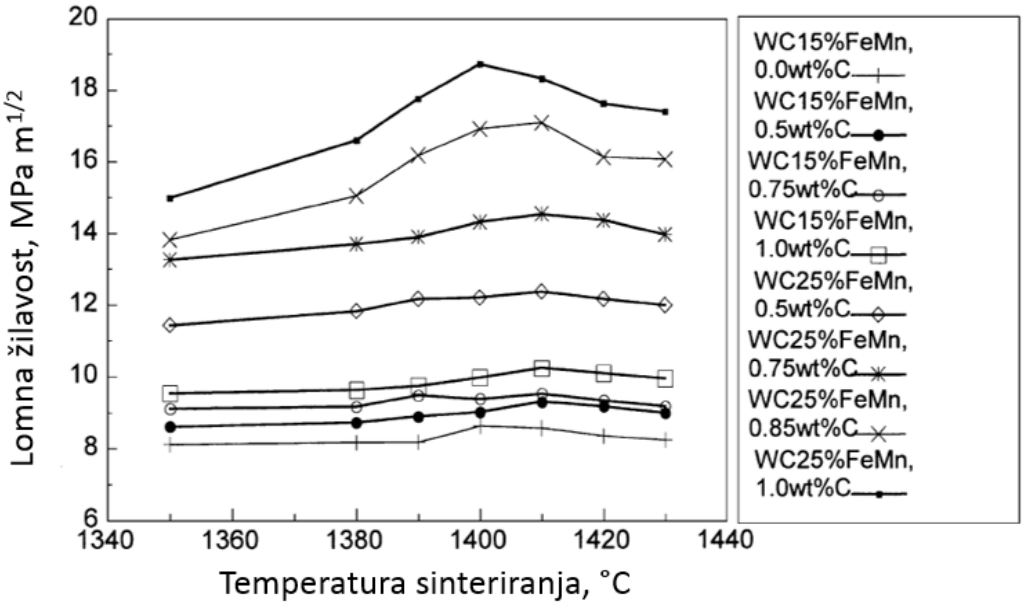
Vezivo	Lomna žilavost, MPa $m^{1/2}$	Tvrdoća, GN m^{-2}
15% Co	7-8	11
25% Co	14-17	8
15% Fe-Mn	15	15
25% Fe-Mn	20	14

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 22 prikazuje rezultate ispitivanja tvrdoće, dok slika 23 prikazuje rezultate ispitivanja lomne žilavosti [22].



Slika 22: Rezultati ispitivanja tvrdoće WC-Fe-Mn tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i masenom udjelu dodatka ugljika [22]

Rezultati ispitivanja tvrdoće pokazuju generalnu tendenciju rasta tvrdoće kod WC-Fe-Mn sustava s manjim udjelom veziva i manjim dodatkom ugljika. Idealna temperatura sinteriranja pri kojoj se postižu maksimalne vrijednosti tvrdoće je 1400 °C.



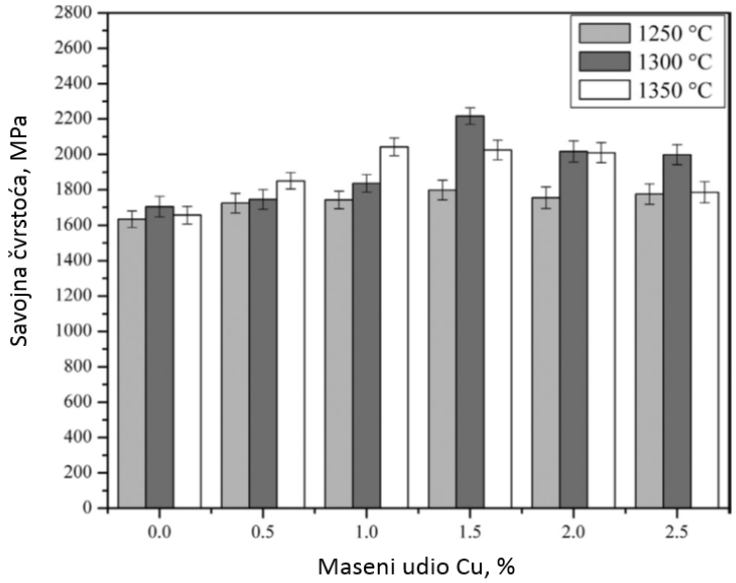
Slika 23: Rezultati ispitivanja lomne žilavosti WC-Fe-Mn tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i masenom udjelu dodatka ugljika [22]

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 [22].

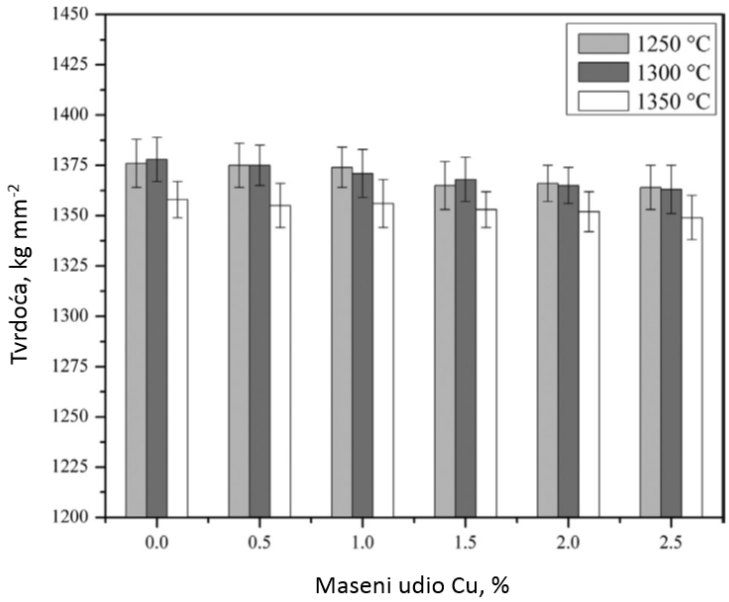
Iako su Fe-Mn veziva prema prikazanom čak i superiorna Co, proces dobivanja WC-Fe-Mn tvrdih metala je kompleksan i zahtijeva izrazitu preciznost tijekom sinteriranja kako bi se optimalnim dodatkom ugljika izbjegla η – faza [22].

4.2.3. 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 24). Vrijednosti tvrdoće (slika 25) 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 [23].



Slika 24: Savojna čvrstoća WC-Fe-Cu sustava za različiti maseni udio Cu [23]

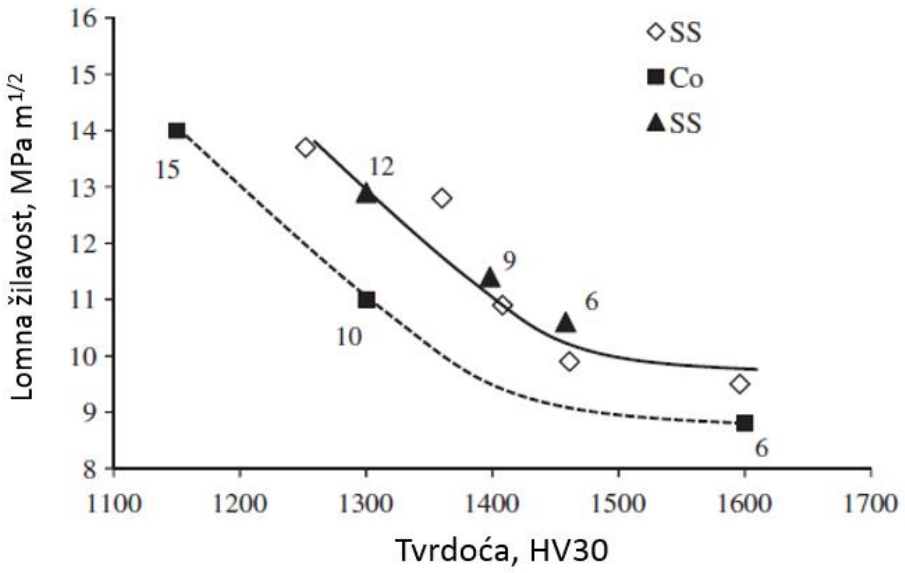


Slika 25: Tvrdoća WC-Fe-Cu sustava za različiti maseni udio Cu [23]

4.2.4. 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 26 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 [24].

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 tvrdih metala [24].



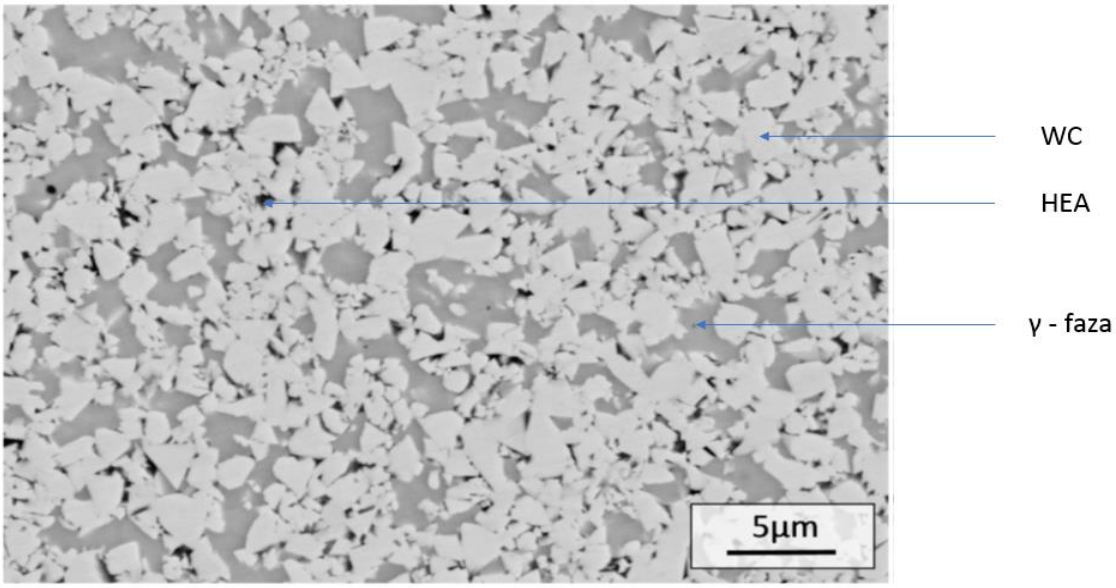
Slika 26: Usporedba mehaničkih svojstava WC-AISI304 i WC-Co [24]

4.2.5. 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 [12].

4.2.6. 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 27 prikazana je SEM snimka WC-γ-HEA tvrdog metala gdje je HEA vezivo načinjeno od Co, Fe, Ni, Cr i W [12].



Slika 27: SEM prikaz mikrostrukture WC-γ-HEA tvrdog metala [12]

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 [12]. Tvrdi metali s HEA vezivom pokazuju nešto veće vrijednosti tvrdoće od standardnih WC-Co tvrdih metala, međutim vrijednosti lomne žilavosti su znatno niže [25].

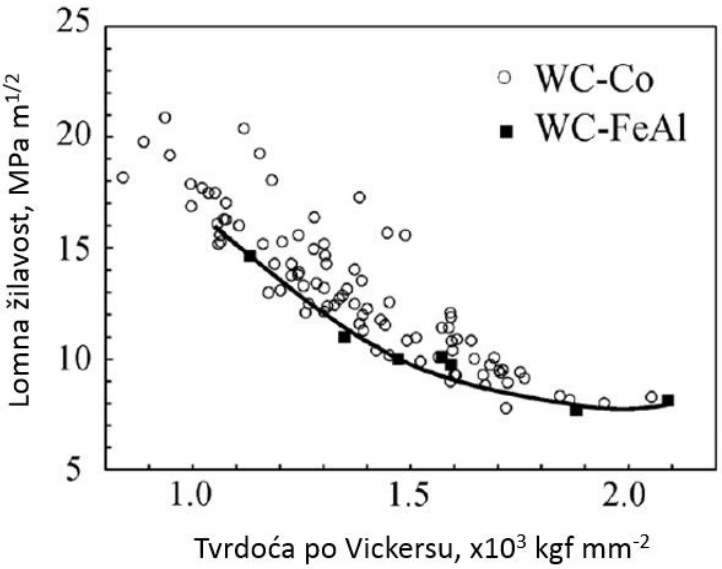
4.2.7. Fe-Al veziva

Željezovi 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 [18].

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 [18].

Furushima i suradnici su ispitali mehanička svojstva WC-Fe-Al dobivenog novijim PECS (eng. *Pulsed Electric Current Sintering*) postupkom sinteriranja koji osigurava postizanje

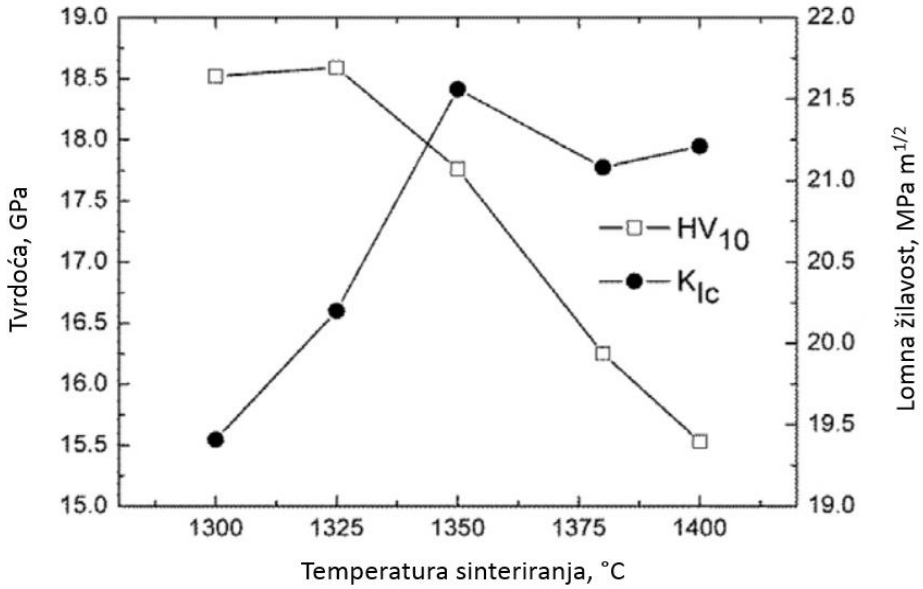
više relativne gustoće. Slika 28 prikazuje usporedbu lomne žilavosti i tvrdoće novog materijala i standardnog WC-Co tvrdog metala. Dobiveni rezultati prikazuju gotovo identična mehanička svojstva kao i WC-Co [26].



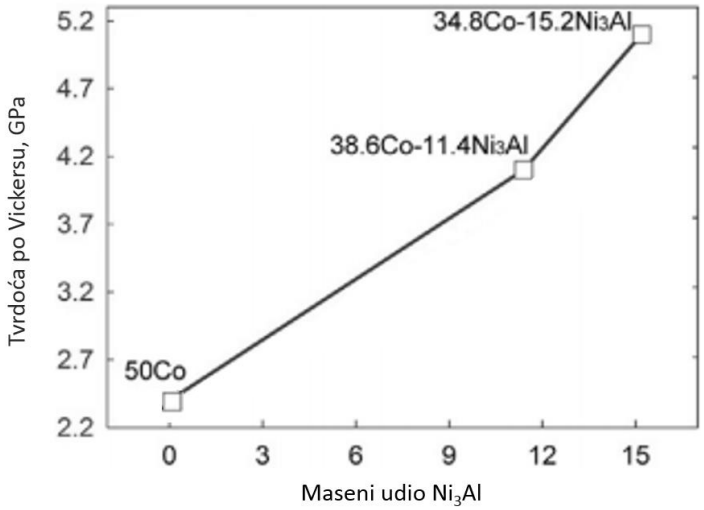
Slika 28: Usporedba lomne žilavosti i tvrdoće WC-Fe-Al i WC-Co [26]

4.2.8. Ni-Al veziva

Ni_3Al 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 Ni_3Al 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 Ni_3Al precipitata [27]. Optimalno sinteriranje je presudan čimbenik za postizanje zadovoljavajućih mehaničkih svojstava (slika 29). Postupkom sinteriranja plazmom SPS (eng. *Spark Plasma Sintering*) na 1350 °C postignuta su najbolja mehanička svojstva [28]. Utjecaj masenog udjela Ni_3Al na tvrdoću prikazan je na slici 30. Ispitana su 3 tvrda metala s ukupnim masenim udjelom veziva od 50%. Vidljivo je kako s većim udjelom Ni_3Al u vezivu raste tvrdoća tvrdog metala [27].



Slika 29: Ovisnost mehaničkih svojstava WC-Fe-Ni-Al sustava o temperaturi sinteriranja [28]



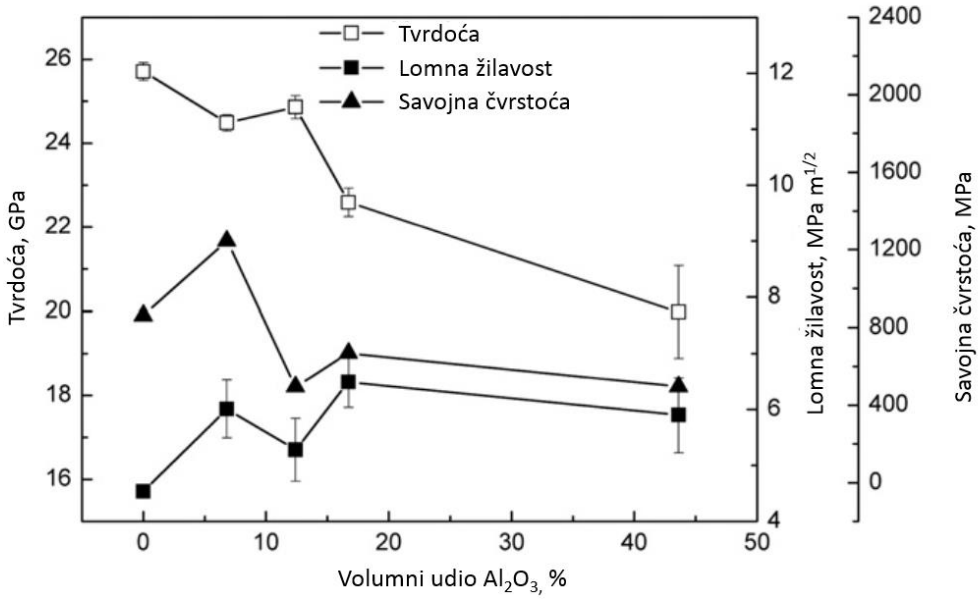
Slika 30: Ovisnost tvrdoće o masenom udjelu Ni_3Al u vezivu [27]

4.2.9. Keramička veziva

U novije vrijeme pojavila se ideja korištenja keramičkih veziva u 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 [18].

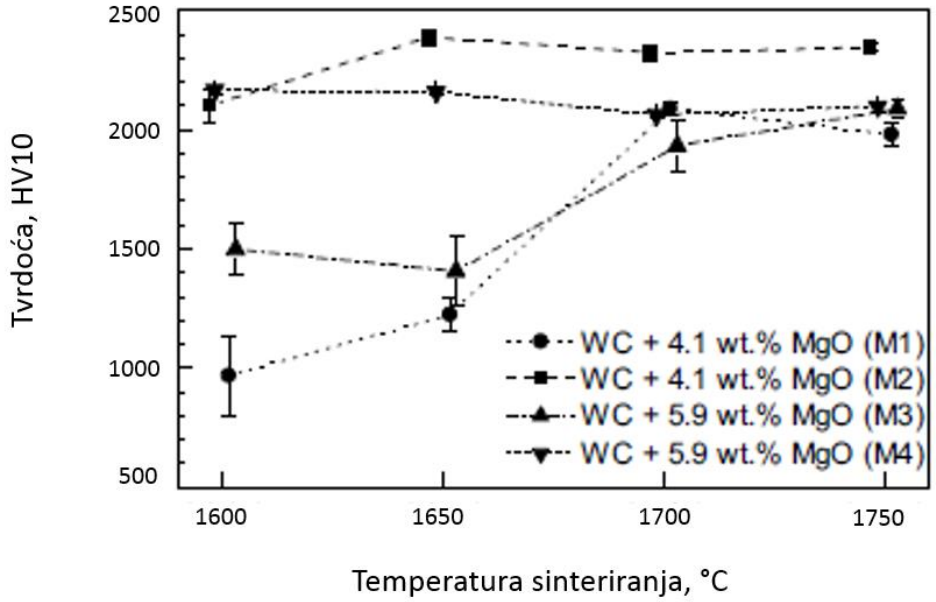
Implementacija Al_2O_3 u tvrde metale može spriječiti rast zrna karbida te poboljšati žilavost uz nepromijenjenu tvrdoću. Zheng i suradnici ispitali su mehanička svojstva tvrdih metala s

Al_2O_3 vezivom dobivenih SPS postupkom sinteriranja za različiti udio veziva. Slika 31 pokazuje rezultate ispitivanja pri čemu je vidljivo da se najbolja svojstva (visoka tvrdoća, lomna žilavost i savojna čvrstoća) postižu uz nizak udio veziva [29].



Slika 31: Ovisnost mehaničkih svojstava WC- Al_2O_3 tvrdih metala o volumnom udjelu veziva [29]

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 32 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 [30].



Slika 32: Vrijednosti tvrdoće WC-MgO tvrdih metala za različite temperature sinteriranja [30]

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 [18]. Malek i suradnici su ispitali mehanička svojstva u ovisnosti o udjelu veziva i temperaturi sinteriranja (tablica 8). 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 [31].

Tablica 8: Vrijednosti tvrdoće i lomne žilavosti WC-ZrO_2 tvrdih metala u ovisnosti o temperaturi sinteriranja i udjelu veziva [31]

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

4.2.10. 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 [12].

4.3. 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 [1]. 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 [32], medicinskoj industriji [33], petrokemijskoj industriji [34] te u rudarstvu [35].

4.3.1. Prehrambena industrija

Proizvodi od tvrdih metala u prehrambenoj industriji uključuju drobilice, noževe, rukavce i ostale strojne dijelove potrebne pri proizvodnji hrane. Tvrtka CERATIZIT razvila je WC-Ni tvrde metale za strojne dijelove koji se pri radu nalaze u kiselom mediju ($3 > pH > 7$) različite granulacije (od srednje do ultra fine) ovisno o potrebi kupca. Tablica 9 prikazuje kemijska i mehanička svojstva razvijenih WC-Ni tvrdih metala, dok slika 33 prikazuje primjere strojnih dijelova načinjenih od tvrdih metala [32].

Tablica 9: WC-Ni tvrdi metali u prehrambenoj industriji [32]

Komercijalna oznaka	**Sastav**	**Maseni udio Ni, wt. %**	**Veličina zrna, µm**	**Tvrdoća, HV10**	**Gustoća, g cm^{-3}**	**Savojna čvrstoća, MPa**	**Lomna žilavost, MPa m$^{1/2}$**
CTU05R	WC-Ni	2,2	ultra fina	2350	15,20	2000	*
			0,2-0,5				
CTF16R	WC-Ni	8,0	fina	1480	14,80	2900	11,4
			0,8-1,3				
CTM16N	WC-Ni	8,0	srednja	1300	14,85	2400	10,8
			1,3-2,5				
CTS17R	WC-Ni	8,5	submikron	1600	14,55	2800	8,7
			0,5-0,8				
CTU17R	WC-Ni	8,5	ultra fina	1760	14,55	2500	8,0
			0,2-0,5				
CTF21N	WC-Ni	10,5	fina	1280	14,50	2600	11,9
			0,8-1,3				

* podatak nije dostupan



Slika 33: Primjeri strojnih dijelova od tvrdih metala u prehrambenoj industriji [32]

4.3.2. Medicinska industrija

Tvrdi metali u medicinskoj industriji nalaze se u medicinskim svrdlima, držačima igle, kliještima, škarama i ostalom priboru (slika 34). U pojedinim tvrdim metalima pojavljuje se vezivo od Ni i Co pri čemu Ni doprinosi poboljšanju korozijske postojanosti (tablica 10) [33].

Tablica 10: WC-Co-Ni tvrdi metali u medicinskoj industriji [33]

Komercijalna oznaka	**Sastav**	**Maseni udio veziva, wt. %**	**Veličina zrna, µm**	**Tvrdoća, HV10**	**Gustoća, g cm^{-3}**	**Savojna čvrstoća, MPa**	**Lomna žilavost, MPa m$^{1/2}$**
CTF30M	WC-Co-Ni	15,0	fina 0,8-1,3	1150	14,00	2900	14,3
CTU07M	WC-Co-Ni	3,0	ultra fina 0,2-0,5	2160	15,25	2900	7,8
CTU17R	WC-Co-Ni	8,5	ultra fina 0,2-0,5	1780	14,55	2500	8,0



Slika 34: Primjeri uporabe tvrdih metala u medicinskoj industriji [33]

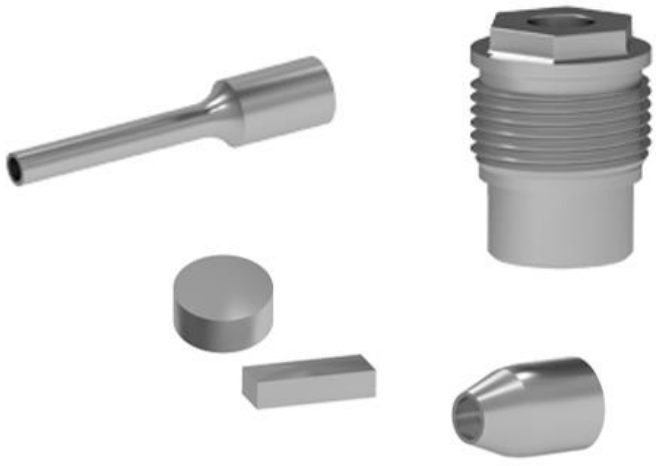
4.3.3. Petrokemijska industrija

U petrokemijskoj industriji tvrdi metali se upotrebljavaju za prigušne ventile, mlaznice, dijelove svrdla i kod dijelova za zaštitu od trošenja (slika 35). Kako je kod strojnih dijelova nerijetko korozijska postojanost od izrazite važnosti, u pojedinim tvrdim metalima se upotrebljava Ni umjesto standardnog Co (tablica 11) [34].

Tablica 11: WC-Ni tvrdi metali u petrokemijskoj industriji [34]

Komercijalna oznaka	**Sastav**	**Maseni udio Ni, wt. %**	**Veličina zrna, μm**	**Tvrdoća, HV10**	**Gustoća, g cm^{-3}**	**Savojna čvrstoća, MPa**	**Lomna žilavost, MPa m$^{1/2}$**
CTF16R	WC-Ni	8,0	fina	1480	14,80	2900	11,4
			0,8-1,3				
CTS12R	WC-Ni	3,0	fina	1720	*	2700	7,5
			0,5-0,8				
CTU17R	WC-Ni	8,5	ultra fina	1760	14,55	2500	8,0
			0,2-0,5				

* podatak nije dostupan



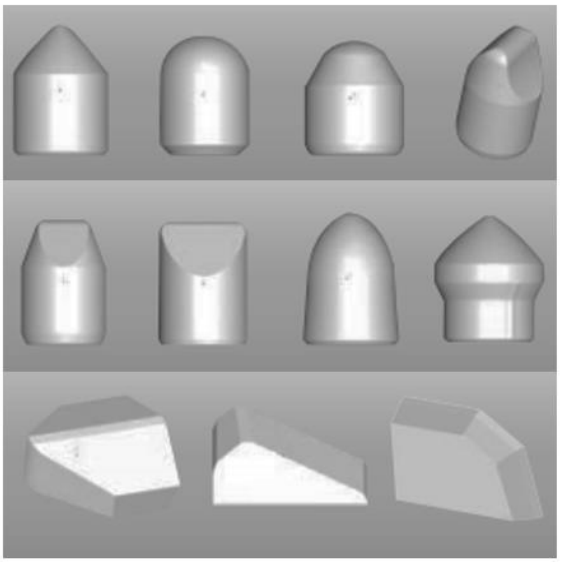
Slika 35: Primjeri uporabe tvrdih metala u petrokemijskoj industriji [34]

4.3.4. Rudarstvo

U rudarstvu su otpornost na trošenje, žilavost i korozijska postojanost alata od visoke važnosti. Proizvodi od tvrdih metala u rudarstvu uključuju dijelove bušilica, dijelove glodalica te ostale strojne dijelove otporne na trošenje (slika 36). Tablica 12 prikazuje pojedine tvrde metale s alternativnim vezivima tvrtke CERATIZIT koji se koriste u rudarstvu zbog izvrsne korozijske postojanosti. Veličina zrna takvih tvrdih metala varira od fine do izrazito grube ovisno o potrebi kupca [35].

Tablica 12: Tvrdi metali s alternativnim vezivima u rudarstvu [35]

Komercijalna oznaka	**Sastav**	**Maseni udio veziva, wt. %**	**Veličina zrna**		**Tvrdoća, HV10**	**Gustoća, g cm^{-3}**
			klasifikacija	**µm**		
CTF16R	WC-Ni-Cr	8,0	fina	0,8-1,3	1480	14,80
CTM16N	WC-Ni	8,0	srednja	1,3-2,5	1300	14,85
CTE20M	WC-Co-Ni-Cr	10,0	izrazito gruba	>6,0	1140	14,50
CTF30M	WC-Co-Ni	15,0	fina	0,8-1,3	1150	14,00
CTE30M	WC-Co-Ni-Cr	15,0	izrazito gruba	>6,0	960	14,05
CTE40M	WC-Co-Ni-Cr	20,0	izrazito gruba	>6,0	810	13,50



Slika 36: Primjeri uporabe tvrdih metala u rudarstvu [35]

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada sastoji se od analize i usporedbe mikrostrukturnih karakteristika, mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti konvencionalnih WC-Co tvrdih metala i WC-Ni tvrdih metala. Ispitani tvrdi metali sadrže 11% masenog udjela veziva uz dodatak inhibitora rasta zrna. Fotografija uzoraka prikazana je na slici 37.



Slika 37: Ispitani uzorci: WC-11Ni (lijevo) i WC-11Co (desno)

Uzorci tvrdih metala su načinjeni od mješavine WC praha, praha veziva (Ni i Co) te inhibitora rasta zrna (VC i Cr_3C_2). Za WC i inhibitore rasta zrna korišteni su prahovi njemačkog proizvođača H.C. Starck. Veličina zrna WC praha je 150 nm, dok su veličine zrna VC i Cr_3C_2 450, odnosno 350 nm. Za veziva korišteni su prahovi oznake Ni 2800B francuskog proizvođača Eurotungsten i HMP Co belgijskog proizvođača Umicore veličine zrna 720 nm, odnosno 240 nm. Inhibitori rasta zrna korišteni su kako bi se sačuvala ultra fina mikrostruktura polaznih prahova. Tablica 13 prikazuje osnovne podatke o korištenim prahovima te maseni udio pojedine komponente u pojedinom tvrdom metalu [36].

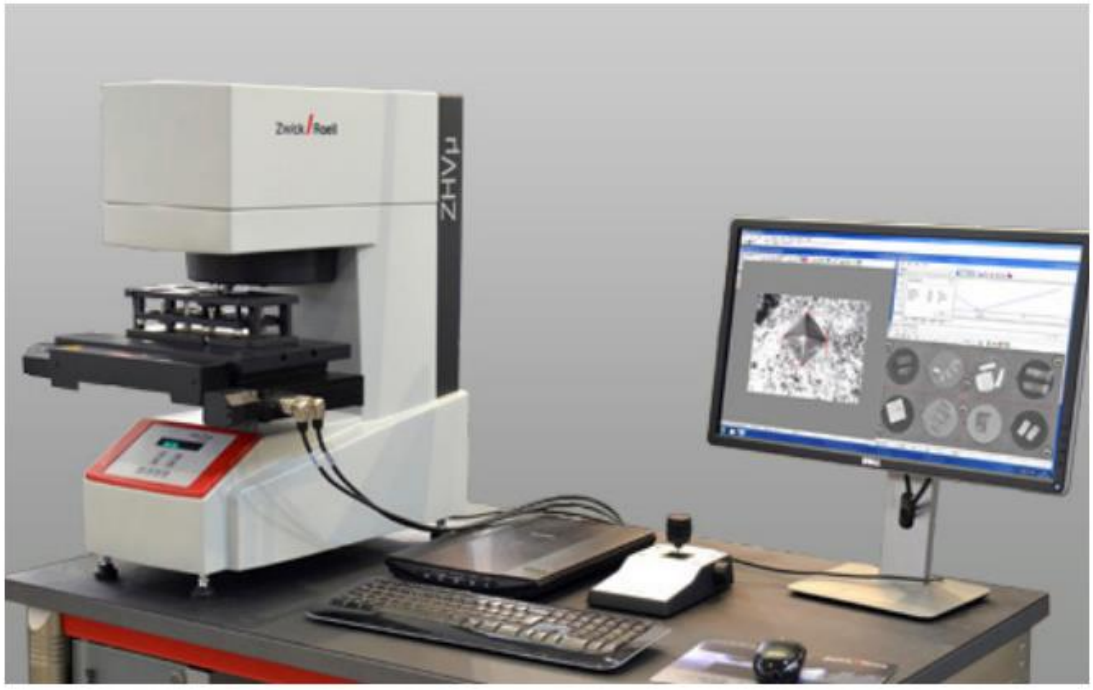
Proces dobivanja uzoraka tvrdih metala sastojao se od mokrog miješanja u horizontalnom kugličnom mlinu uz prisutnost n-heptana, kompaktiranja postupkom jednoosnog kompaktiranja u kalupu primjenom tlaka u iznosu 200 MPa na sobnoj temperaturi te sinteriranja na 1350 °C za WC-11Co, odnosno na 1450 °C za WC-11Ni uz naknadno vruće izostatičko prešanje [36].

Tablica 13: Karakteristike polaznih prahova u ispitanim uzorcima [36]

Oznaka uzorka	**Početni prahovi**	**Veličina zrna, d_{bet}, nm**	**Specifična površina, m^2/g**	**Maseni udio komponente, %**
WC-11Ni	WC DN 2.5 (H. C. Starck)	150	2,6	ostatak
	Ni 2800B (Eurotungsten)	720	0,9	11
	Cr_3C_2 160 (H. C. Starck)	450	2,0	0,935
	VC 160 (H. C. Starck)	350	3,0	0,605
WC-11Co	WC DN 2.5 (H. C. Starck)	150	2,6	ostatak
	HMP Co (Umicore)	240	2,8	11
	Cr_3C_2 160 (H. C. Starck)	450	2,0	0,935
	VC 160 (H. C. Starck)	350	3,0	0,605

5.1. Analiza mikrostrukture

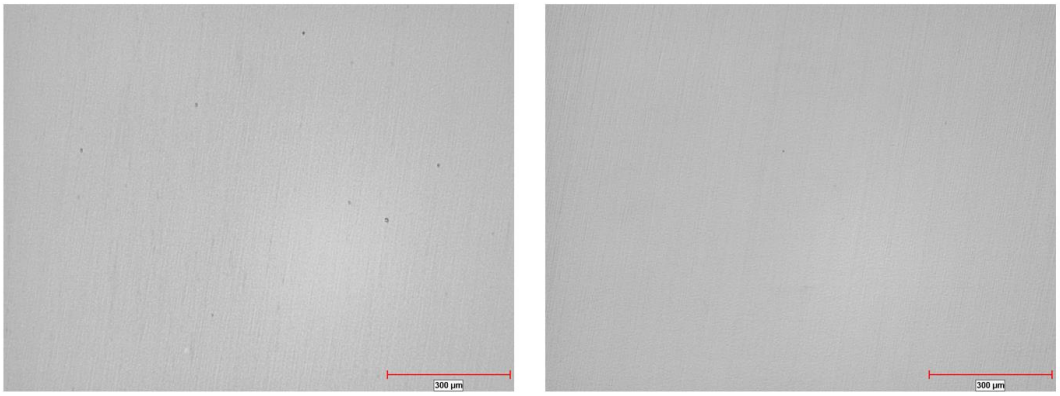
Analiza mikrostrukture provedena je u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Prethodno su uzorci polirani u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Za potrebe analize polirane i nagrižene površine pri povećanjima 50x, 200x i 1000x korišten je optički mjerni sustav referentnog etalona tvrdoće Zwick Roell, ZHVμ Micro Vickers Hardness Tester i programski paket ZHμ.HD-S (slika 38).



Slika 38: Zwick Roell ZHVμ Micro Vickers Hardness Tester [37]

5.1.1. Usporedba poliranih površina i analiza poroznosti

U svrhu usporedbe poliranih površina i analize poroznosti ispitani uzorci su snimljeni pri povećanju 50x i 200x. Već pri povećanju 50x vidljiva je razlika u porozitetu između uzoraka. Na slici 39 a) prikazana je polirana površina WC-11Ni uzorka, dok je na slici 39 b) prikazana polirana površina WC-11Co uzorka. Na WC-11Ni uzorku primjetna je veća gustoća pora kao i veća površina pojedinih pora.

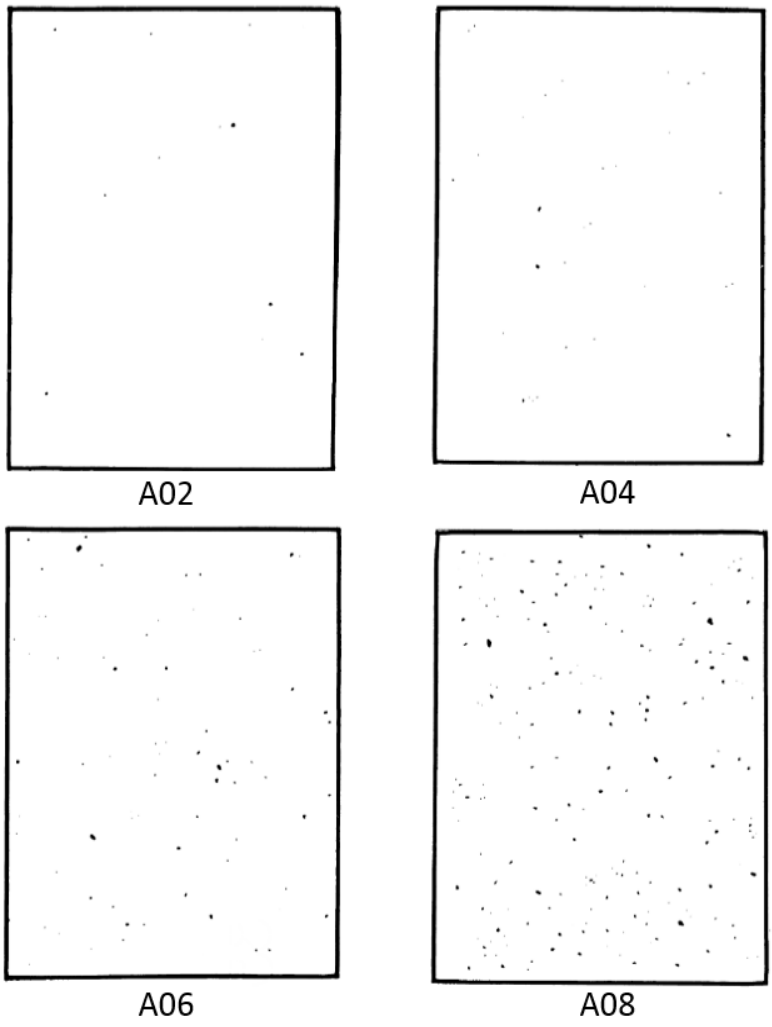


Slika 39: Analiza polirane površine pri povećanju 50x
a) WC-11Ni, b) WC-11Co

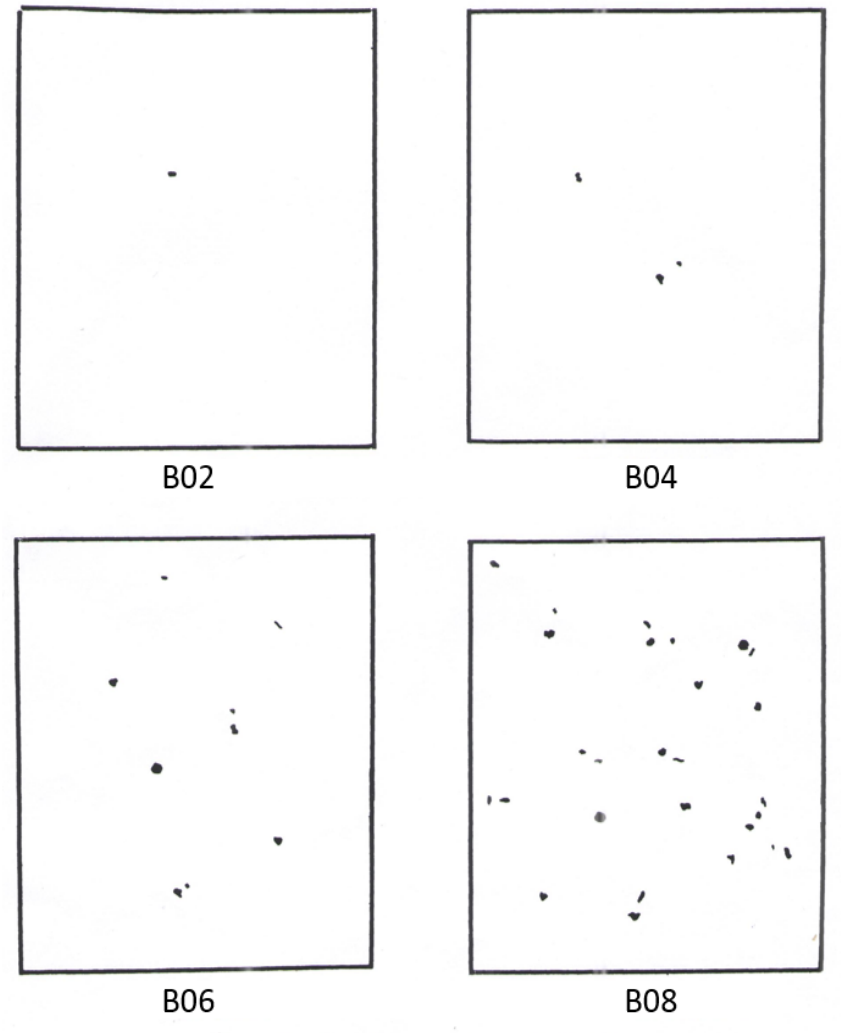
Ispitivanje poroznosti tvrdih metala opisano je i definirano normom ISO 4499-4:2016 koja definira prisutnost, vrstu i razdiobu pora, nevezanog ugljika i η - faze. Za pore manje od 10 μm površina se analizira pri povećanju 100x ili 200x te se zatim uspoređuje s fotomikrografima iz norme (slika 40). Poroznost se zatim klasificira kao A02, A04, A06, A08 ili A00 ukoliko promatrana površina nema pora [38].

Pore veličine od 10 do 25 μm promatraju se pri povećanju 100x ili 200x te se također uspoređuju s fotomikrografima (slika 41). Nakon usporedbe poroznost se klasificira kao B02, B04, B06, B08 ili B00 ukoliko promatrana površina nema pora [38].

Klasifikacija poroznosti može se izvršiti i ispitivanjem volumnog udjela pora pri čemu za veličine pora vrijede gore navedena pravila. Vrijednosti volumnih udjela pora s pripadajućom klasom poroziteta prikazana je u tablici 14 [15].



Slika 40: Fotomikrografi poroziteta A02, A04, A06 i A08 pri povećanju 200x [2]



Slika 41: Fotomikrografi poroziteta B02, B04, B06 i B08 pri povećanju 100x [38]

Tablica 14: Klase poroziteta prema volumnom udjelu pora [15]

Klasa poroziteta	**A02**	**A04**	**A06**	**A08**	**B02**	**B04**	**B06**	**B08**
Volumni udio pora, %	0,02	0,06	0,2	0,6	0,02	0,06	0,2	0,6

Za potrebu analize poroznosti promatranih uzoraka korišten je računalni softver ImageJ. Snimke poliranih površina WC-11Ni i WC-11Co uzoraka pri povećanju 200x prebačene su u 32-bitne kako bi se dobio crno-bijeli prikaz mikrostrukture. Zatim je provedena kalibracija pri kojoj su korištene mjerne skale na snimkama poliranih površina. Kako bi softver izbjegao u proračun uvrstiti brojne sitne neravnine i defekte, postavljena je minimalna veličina

analizirane pore od 1 μm^2. Rezultati ispitivanja uključuju ukupni broj pora, ukupnu površinu pora, prosječnu površinu pore, volumni udio pora te površinu najveće pore. Pomoću površine najveće pore određuje se tip poroziteta (A za pore manje od 10 μm i B za pore između 10 i 25 μm), a volumni udio pora određuje pojedinu klasu unutar tipa poroziteta (tablica 14). Klasa poroziteta potvrđuje se usporedbom s fotomikrografima (slike 40 i 41).

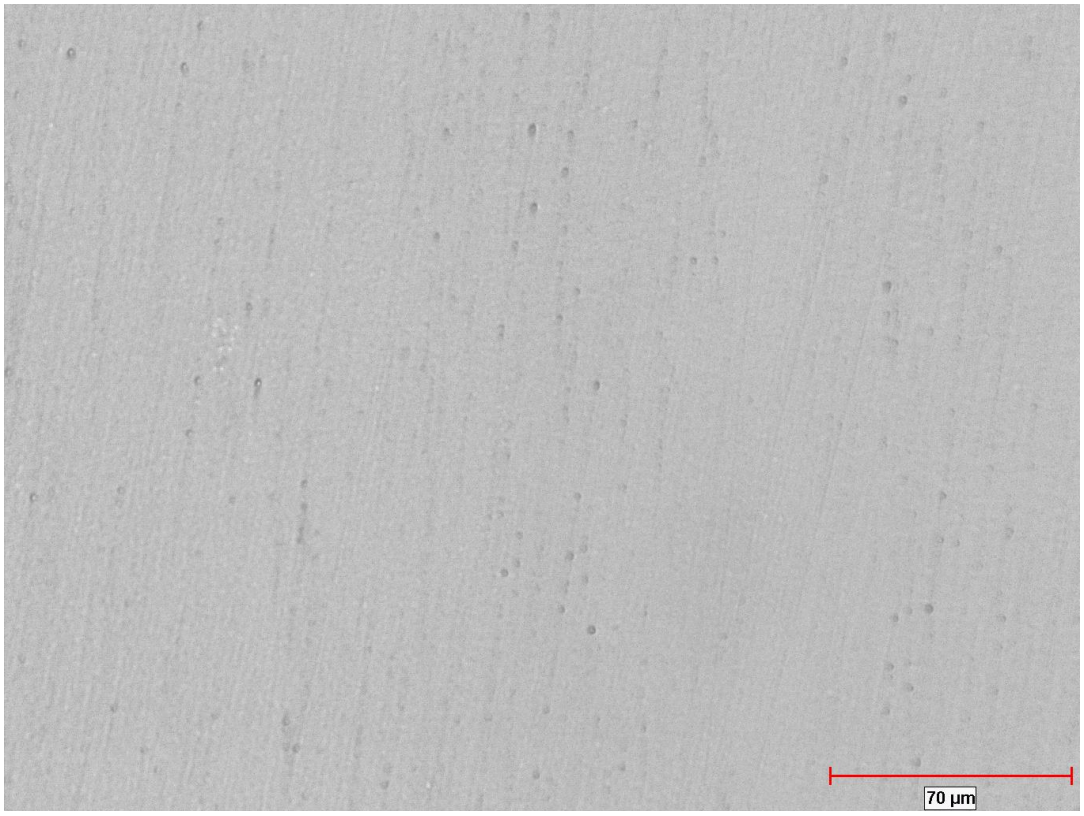
Analiza poroznosti WC-11Ni uzorka pri povećanju od 200x prikazana je na slikama 42 i 43. Pomoću snimke polirane površine i ImageJ softvera kreirana je 8-bitna snimka s porama uzorka. Analizom je utvrđeno da se na snimci nalazi 38 pora ukupne površine 87,702 μm^2. Najveća pora sadrži površinu od 5,514 μm^2 (tip A poroziteta) s ukupnim volumnim udjelom pora od 0,120 % što uzorak svrstava u A04-A06 klasu poroznosti.

Slike 44 i 45 prikazuju analizu poroznosti WC-11Co uzorka pri povećanju od 200x. Sukladno prethodno opisanoj analizi utvrđeno je da se na snimci nalazi 1 pora površine 3,266 μm^2 (tip A poroziteta) s ukupnim volumnim udjelom pora od 0,004 % što uzorak svrstava u A00-A02 klasu poroznosti.

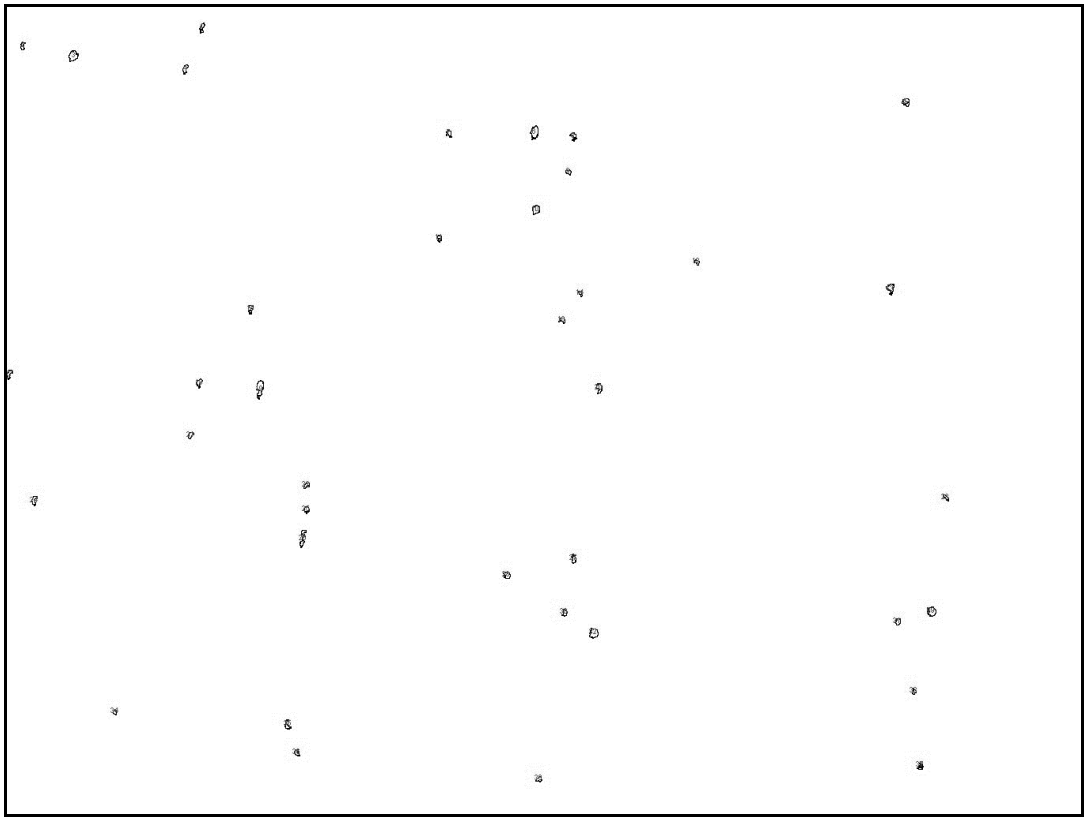
Tablica 15 prikazuje dobivene vrijednosti analize poroznosti.

Tablica 15: Analiza poroznosti promatranih uzoraka

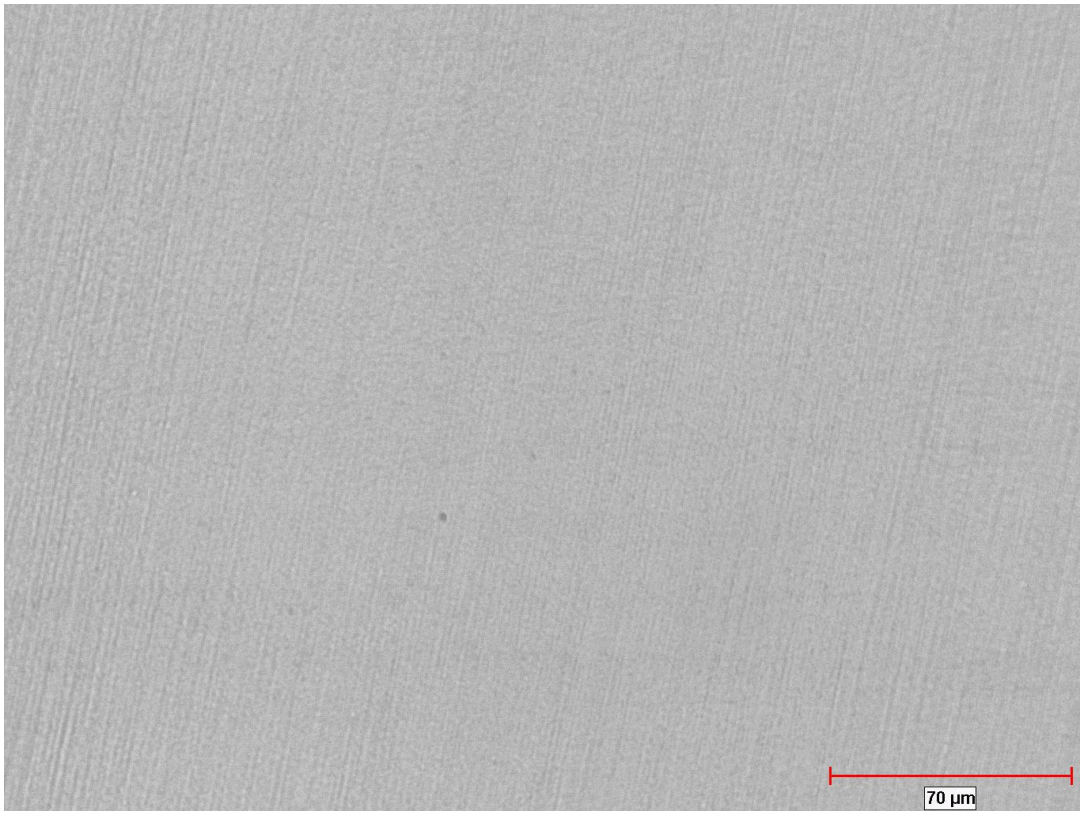
Uzorak	**Ukupno pora**	**Ukupna površina pora, μm^2**	**Prosječna površina pore, μm^2**	**Volumni udio pora, %**	**Površina najveće pore, μm^2**
WC-11Ni	38	87,702	2,308	0,120	5,514
WC-11Co	1	3,266	3,266	0,004	3,266



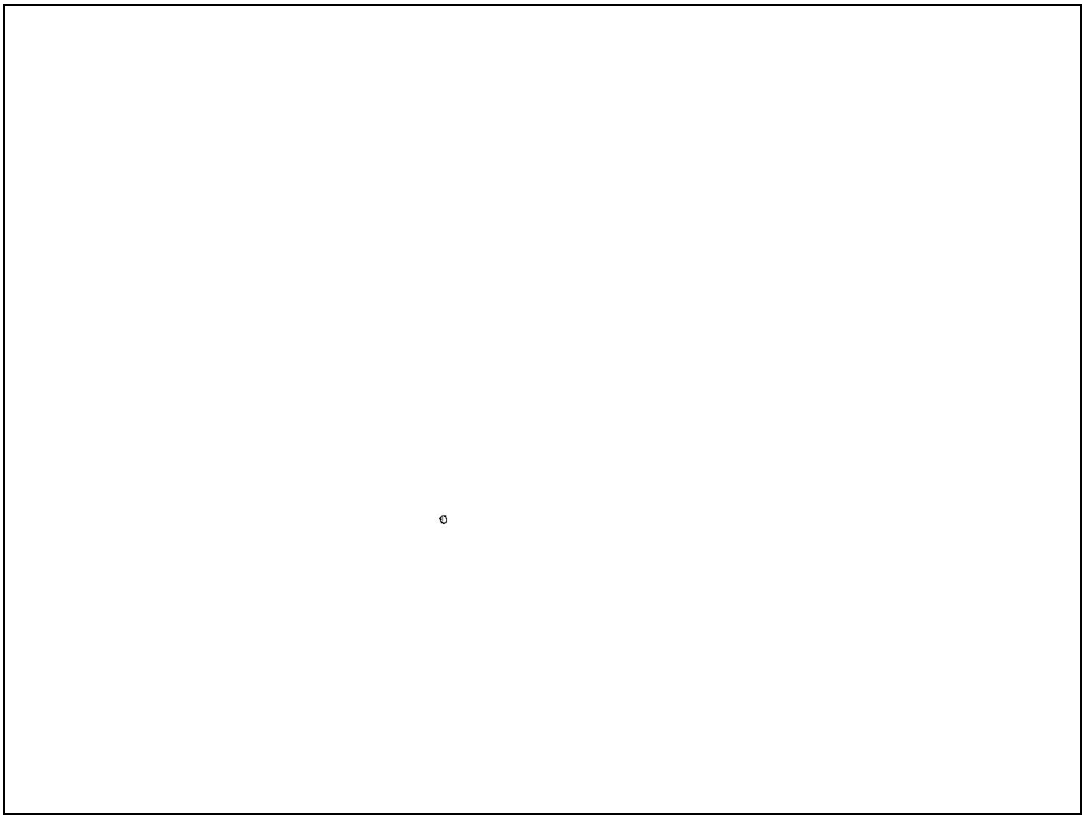
Slika 42: Snimka polirane površine WC-11Ni uzorka pri povećanju 200x



Slika 43: Analiza poroznosti WC-11Ni uzorka nakon obrade u ImageJ softveru



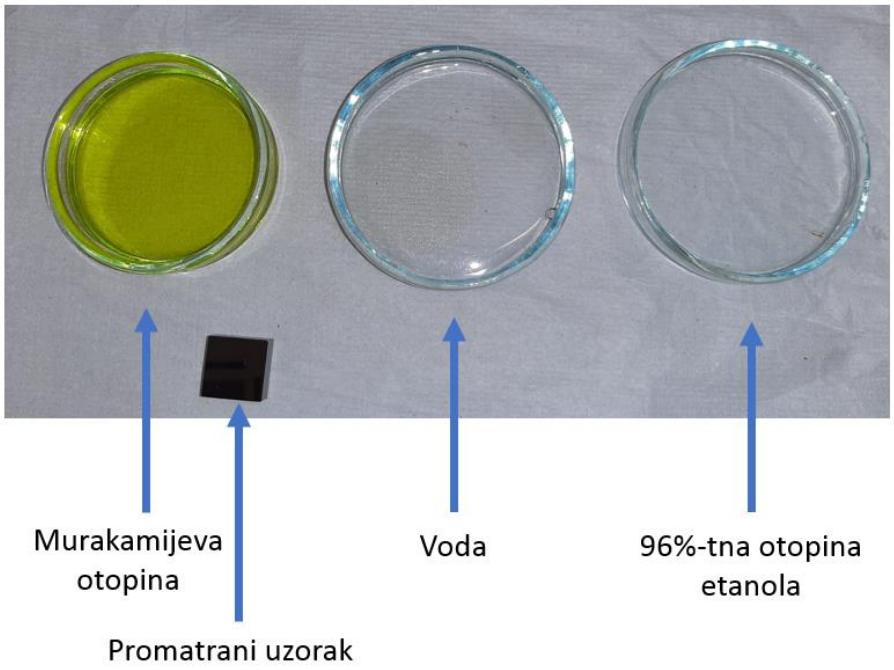
Slika 44: Snimka polirane površine WC-11Co uzorka pri povećanju 200x



Slika 45: Analiza poroznosti WC-11Co uzorka nakon obrade u ImageJ softveru

5.1.2. Analiza nagrižene površine

Promatrani uzorci podvrgnuti su procesu nagrizanja u svrhu otkrivanja mikrostrukturne nepravilnosti η – faze. Nagrizanje je provedeno u Murakamijevoj otopini koja se sastoji od 10 g $K_3Fe(CN)_6$, 10 g KOH i 100 ml H_2O sukladno ISO 4499-4:2016 [2]. Na oba uzorka izvedena su tri nagrizanja s različitim trajanjem procesa. Nakon svakog nagrizanja reakcija je zaustavljena ispiranjem u vodi te su uzorci očišćeni pomoću 96%-tne otopine etanola. Slika 46 prikazuje navedene fluide pomoću kojih je provedeno nagrizanje uzoraka, a tablica 16 prikazuje parametre nagrizanja uzoraka.

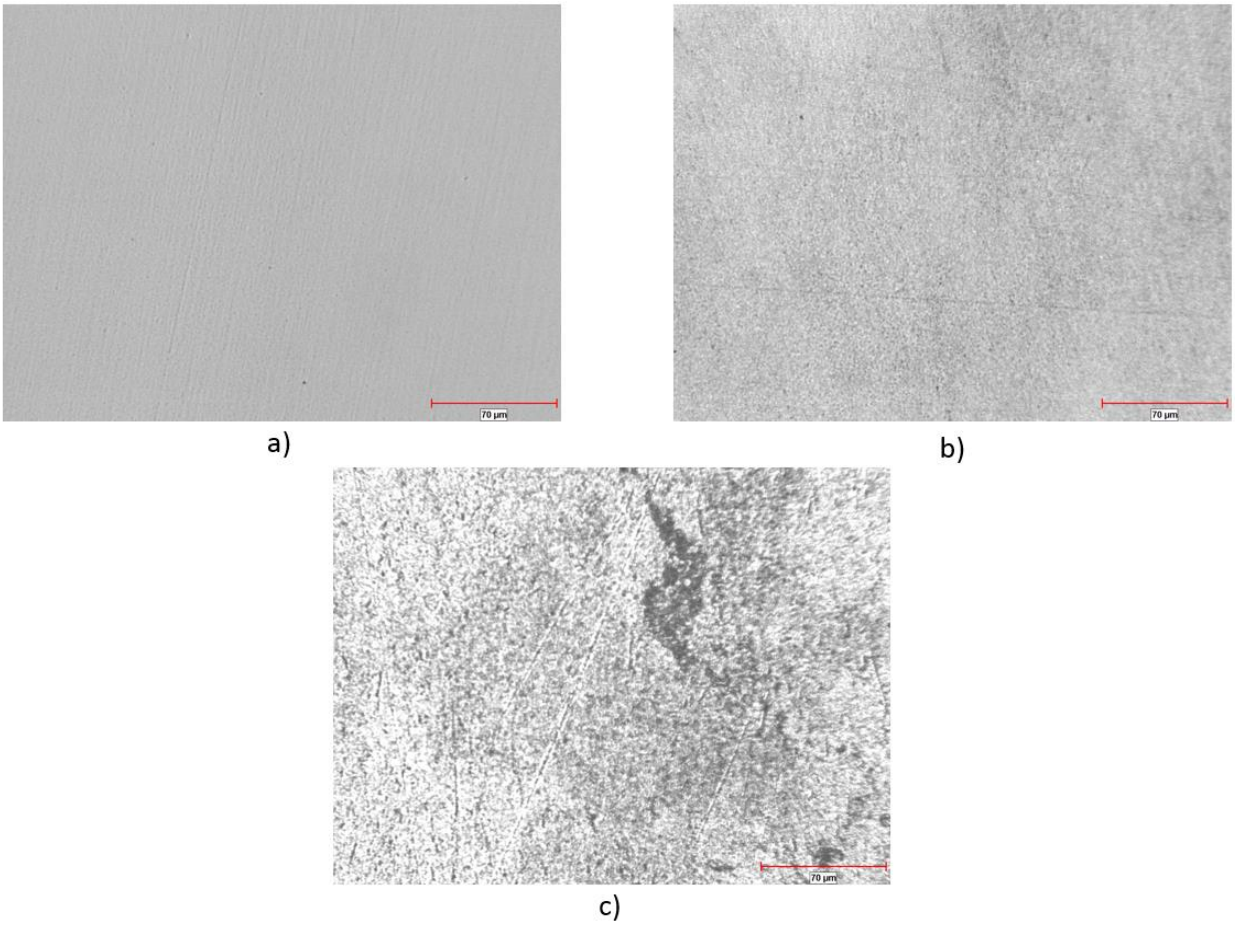


Slika 46: Nagrizanje uzoraka u Murakamijevoj otopini

Tablica 16: Parametri nagrizanja uzoraka

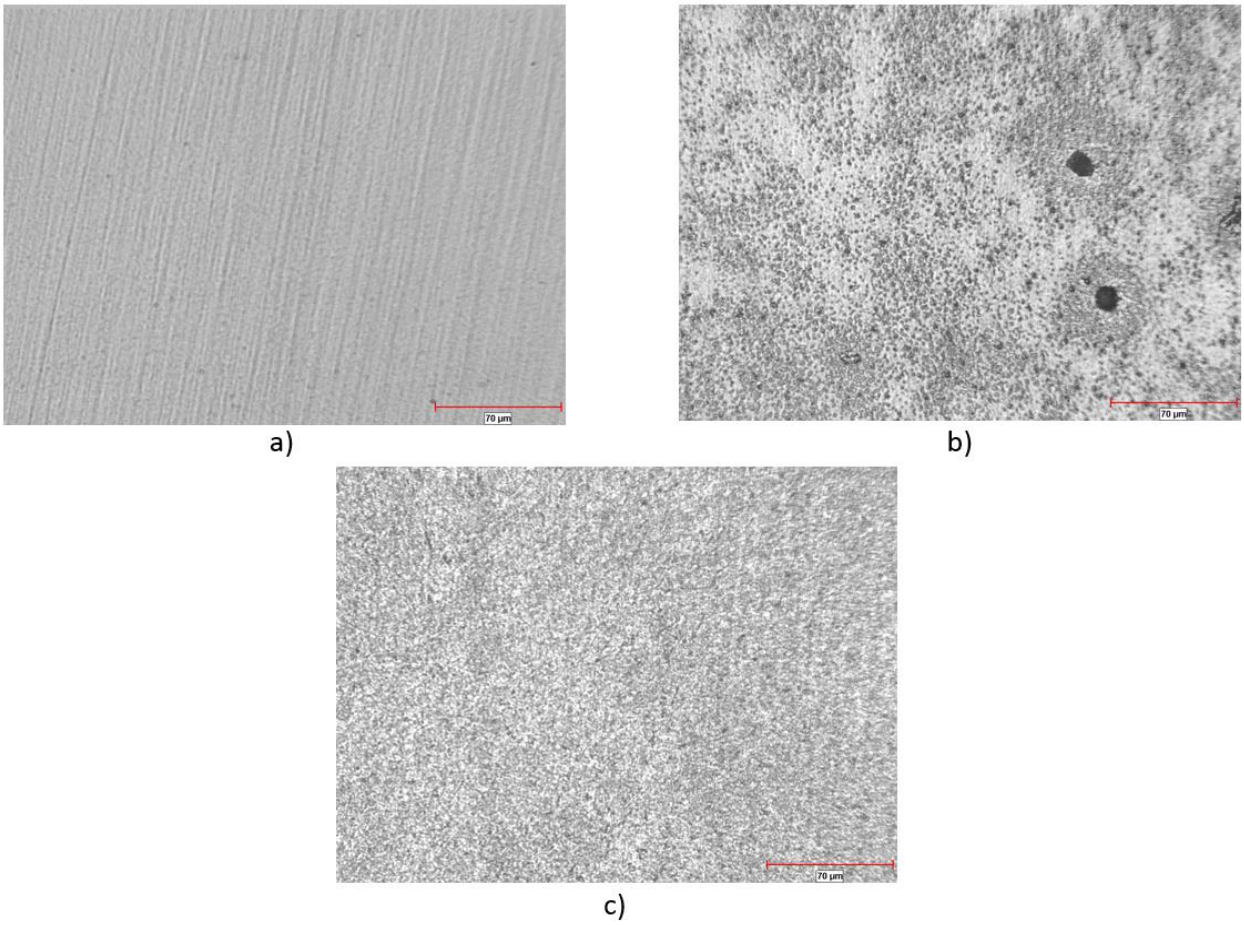
Redni broj nagrizanja	**Oznaka na slikama 47 i 48**	**Reagens**	**Vrijeme nagrizanja, s**	**Primjena**
1.	a)	Murakamijeva otopina	3	Otkrivanje η – faze
2.	b)		20	
3.	c)		180	Promatranje mikrostrukture na optičkom mikroskopu

Slika 47 prikazuje usporedni prikaz nagriženih površina WC-11Ni uzorka pri povećanju 200x. Pritom su snimke nagrižene površine označene kako je navedeno u tablici 16. Nakon prvog nagrizanja nije uočena značajna razlika u odnosu na poliranu površinu. Pojava nepoželjne η – faze nije zapažena niti nakon drugog nagrizanja što upućuje na dostatnu količinu ugljika u tvrdom metalu i postizanje dvofazne WC-Ni strukture. Poslije trećeg nagrizanja uočena je pojava granica zrna dok je porozitet ostao usporediv s onim polirane površine. Mikrostruktura tvrdog metala je homogena i vrlo male veličine zrna te nije zapažena pojava rasta zrna. Nepravilnost kod trećeg nagrizanja se vjerojatno može pripisati nastanku treće faze koja sadrži veću količinu V ili Cr koji precipitiraju tijekom hlađenja zbog manje topivosti u Ni na sobnoj temperaturi. Potvrdu ove pretpostavke potrebno je potvrditi skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i elementnom analizom (EDS).



Slika 47: Nagrižene površine WC-11Ni uzoraka pri povećanju 200x
a) nakon prvog nagrizanja, b) nakon drugog nagrizanja, c) nakon trećeg nagrizanja

Na slici 48 nalazi se usporedni prikaz nagriženih površina WC-11Co uzorka pri povećanju 200x. Sukladno prethodnoj slici nagrižene površine su snimljene kako je prikazano u tablici 16. Prvo nagrizanje nije bitnije utjecalo na izgled mikrostrukture u usporedbi s poliranom površinom. Prvim nagrizanjem je potvrđeno da ponovno nije uočena η – faza u mikrostrukturi što je rezultat optimalne količine ugljika u tvrdom metalu i postizanje dvofazne WC-Co strukture. Snimkom površine nakon drugog nagrizanja uočena je pojava crnih nakupina koje nije moguće sa sigurnošću definirati bez SEM i EDS analize. Nakon trećeg nagrizanja vidljiva je homogena mikrostruktura vrlo male veličine zrna. U usporedbi s WC-Ni uzorkom ovdje nisu uočene nepravilnosti što upućuje na optimalnu dvofaznu mikrostrukturu.



Slika 48: Nagrižene površine WC-11Co uzoraka pri povećanju 200x
a) nakon prvog nagrizanja, b) nakon drugog nagrizanja, c) nakon trećeg nagrizanja

5.1.3. Analiza veličine karbidnih zrna

Veličina karbidnih zrna u tvrdim metalima od izrazite je važnosti za konačna mehanička svojstva materijala. Suvremena istraživanja ukazuju da su nanostrukturirani tvrdi metali superiorniji od onih s većom granulacijom. Prilikom sinteriranja nerijetko se karbidna zrna povećaju pa se stoga u tvrde metale dodaju inhibitori rasta zrna.

Postoji nekoliko metoda kojima se određuje prosječna veličina karbidnih zrna. U ovom radom korištena je Heynova linijska metoda određivanja veličine zrna za dvofaznu mikrostrukturu. Budući da su zrna tvrdih metala sitna za analizu pod optičkim mikroskopom, potrebna je uporaba skenirajućeg elektronskog mikroskopa s emisijom polja FESEM (eng. *Field Emission Scanning Electron Microscope*) uređaja. Zbog nedostatka infrastrukture uzorci su za potrebe istraživanja prethodno snimljeni na FESEM-u u Fraunhofer IKTS, Dresden pri povećanju od 20 000x [39].

Heynova metoda za dvofaznu mikrostrukturu opisana je sljedećim izrazom:

$$d_\alpha = \frac{V_{V\alpha} \times L_T}{N_\alpha}, \tag{5.1.}$$

pri čemu su:

- d_α – prosječna duljina zrna α faze, 10^6 nm
- $V_{V\alpha}$ – volumni udio α faze
- L_T – ukupna duljina ispitane linije podijeljena s povećanjem mikroskopa, mm
- N_α – ukupan broj zrna presječenih ispitanom linijom [40].

U proračunu volumnog udjela α faze zanemareni su udjeli inhibitora rasta zrna te su za promatrane sustave vrijednosti masenog udjela WC jednake 89%. Volumni udio α faze računa se pomoću sljedećeg izraza:

$$V_{V\alpha} = \frac{\frac{m_{V\alpha}}{\rho_\alpha}}{\frac{m_{V\alpha}}{\rho_\alpha} + \frac{m_{V\beta}}{\rho_\beta}}, \tag{5.2.}$$

pri čemu su:

- $m_{V\alpha}$ – maseni udio α faze,
- $m_{V\beta}$ – maseni udio β faze,
- ρ_α – gustoća α faze, g/cm^3,
- ρ_β – gustoća β faze, g/cm^3 [35].

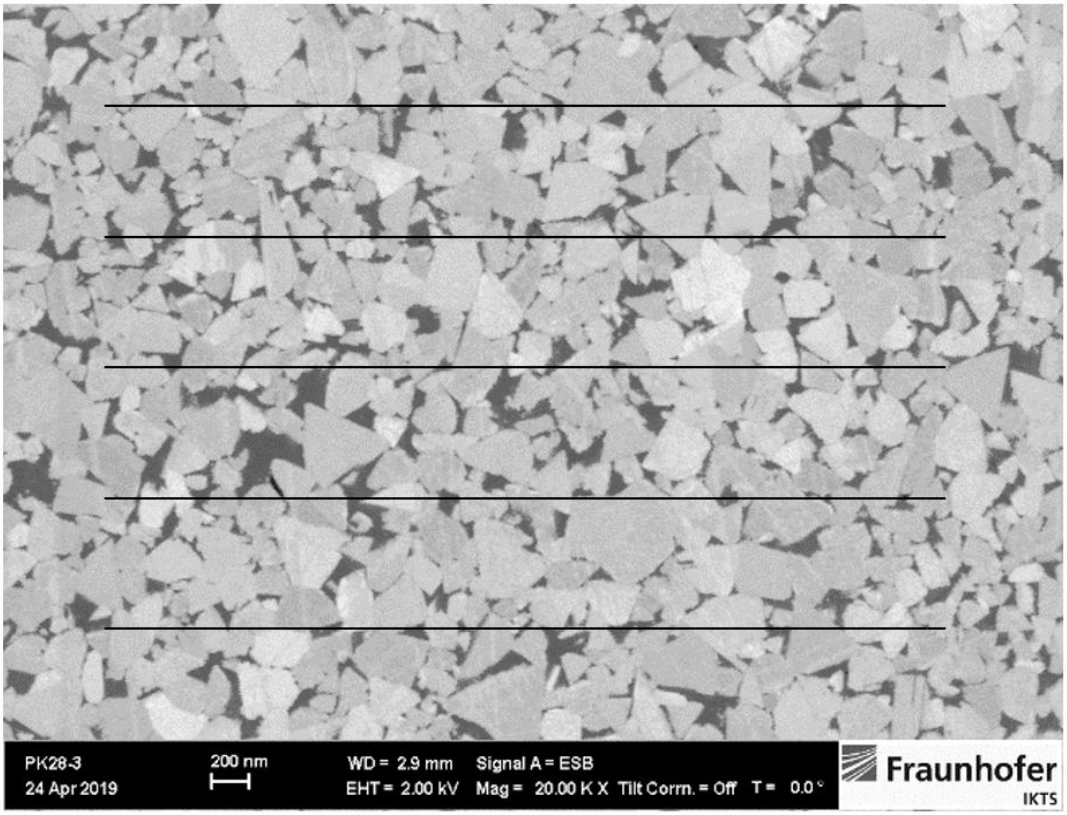
Ukupna duljina ispitane linije računa se prema izrazu:

$$L_T = \frac{n \times L_{T1}}{M}, \tag{5.3.}$$

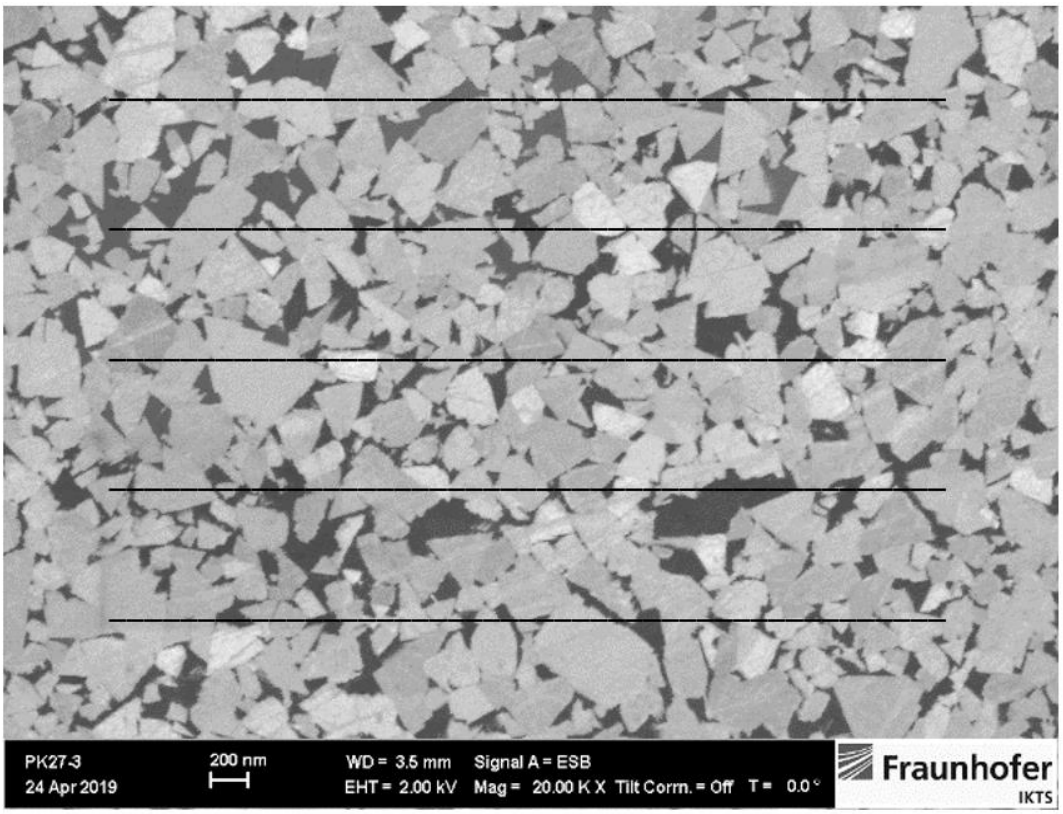
pri čemu su:

- n – broj ispitanih linija,
- L_{T1} – duljina pojedine linije, mm,
- M – povećanje mikroskopa [40]

Slike 49 i 50 prikazuju FESEM snimke za WC-11Ni, odnosno za WC-11Co uzorak s pripadajućim linijama za ispitivanje veličine karbidnih zrna. Pojedina linija je duljine 126,9 mm. Karbidna zrna na snimkama su sive boje, dok je vezivo prikazano crnom bojom. Prebrojavanjem karbidnih zrna presječenih prikazanim linijama i korištenjem navedenih formula određene su prosječne veličine karbidnih zrna za WC-11Ni i WC-11Co uzorke. Pojednostavljeni prikaz proračuna veličine karbidnih zrna Heynovom metodom za dvofaznu mikrostrukturu nalazi se u tablici 17. Vrijednosti gustoće u proračunu preuzete su iz literature [9], [41], [42].



Slika 49: FESEM snimka WC-11Ni uzorka pri povećanju 20 000x



Slika 50: FESEM snimka WC-11Co uzorka pri povećanju 20 000x

Tablica 17: Proračun veličine karbidnih zrna

Svojstvo	Oznaka	Formula	WC-11Ni	WC-11Co
α – faza			WC	WC
β - faza			Ni	Co
maseni udio α faze	$m_{V\alpha}$		0,89	0,89
maseni udio β faze	$m_{V\beta}$		0,11	0,11
gustoća α faze	ρ_α		15,7 g/cm^3	15,7 g/cm^3
gustoća β faze	ρ_β		8,91 g/cm^3	8,90 g/cm^3
volumni udio α faze	$V_{V\alpha}$	$V_{V\alpha} = \frac{\frac{m_{V\alpha}}{\rho_\alpha}}{\frac{m_{V\alpha}}{\rho_\alpha} + \frac{m_{V\beta}}{\rho_\beta}}$	0,821	0,821
Broj ispitanih linija	n		5	5
Duljina pojedine linije	L_{T1}		126,9 mm	126,9 mm
Povećanje	M		20 000	20 000
ukupna duljina ispitane linije podijeljena s povećanjem mikroskopa	L_T	$L_T = \frac{n \times L_{T1}}{M}$	0,0317 mm	0,0317 mm
ukupan broj zrna presječenih ispitanom linijom	N_α		109	97
prosječna duljina zrna α faze	$\boldsymbol{d_\alpha}$	$d_\alpha = \frac{V_{V\alpha} \times L_T}{N_\alpha}$	**239 nm**	**268 nm**

Vrijednosti prosječne duljine zrna α faze prikazuju blagi rast zrna u odnosu na veličinu zrna polaznog praha (d_{bet} 150 nm). Proračunom je potvrđena ultra fina mikrostruktura tvrdih metala što je rezultat optimalnih parametara sinteriranja i dodatka inhibitora rasta zrna.

Također, primjetna je i nešto veća granulacija WC-11Co uzorka u odnosu na WC-11Ni uzrokovana lokalnim rastom zrna što je bilo vidljivo i pri analizi nagrižene površine.

Mjerenje veličine β – faze u tvrdim metalima nije standardizirano. Budući da su u sitnozrnatim mikrostrukturama nerijetko te faze veličine manje od 0,1 μm, mjerenja linijskom metodom su izrazito kompleksna te zahtijevaju snimke s vrlo velikim povećanjem. Alternativni način mjerenja veličine β – faze vrši se pomoću sljedećeg izraza:

$$d_\beta = d_\alpha \times (0{,}1 + 2V_{V\beta}), \tag{5.4.}$$

pri čemu su:

- d_β – prosječna veličina β - faze, nm,
- $V_{V\beta}$ – volumni udio β - faze [39].

Tablica 18 prikazuje proračun veličine β – faze za WC-11Ni i WC-11Co uzorke.

Tablica 18: Proračun prosječne veličine β - faze

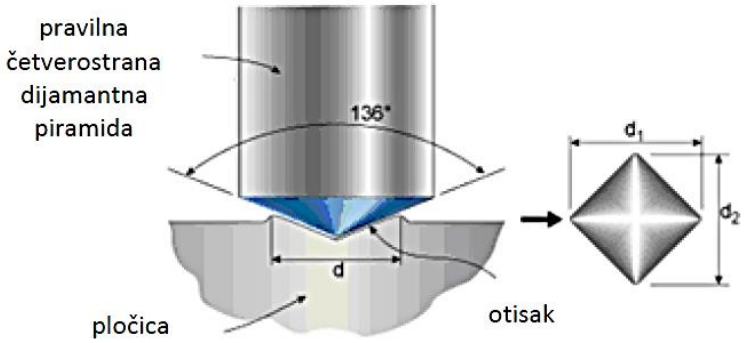
Svojstvo	**Oznaka**	**Formula**	**WC-11Ni**	**WC-11Co**
α – faza			WC	WC
β - faza			Ni	Co
maseni udio α - faze	$m_{V\alpha}$		0,89	0,89
maseni udio β - faze	$m_{V\beta}$		0,11	0,11
gustoća α - faze	ρ_α		15,7 g/cm^3	15,7 g/cm^3
gustoća β - faze	ρ_β		8,91 g/cm^3	8,90 g/cm^3
volumni udio β - faze	$V_{V\beta}$	$V_{V\beta} = \frac{\frac{m_{V\beta}}{\rho_\beta}}{\frac{m_{V\alpha}}{\rho_\alpha} + \frac{m_{V\beta}}{\rho_\beta}}$	0,179	0,179
prosječna duljina zrna α faze	d_α		239 nm	268 nm
Prosječna veličina β - faze	$\boldsymbol{d_\beta}$	$d_\beta = d_\alpha \times (0{,}1 + 2V_{V\beta})$	**109 nm**	**122 nm**

5.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva promatranih uzoraka ispitana su u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Ispitivanje tvrdoće, žilavosti i lomne žilavosti izvršeno je pomoću Zwick Roell ZHVμ Micro Vickers Hardness Tester uređaja.

5.2.1. Ispitivanje tvrdoće

Tvrdoća uzoraka određena je mjerenjima metodom po Vickersu. Pri određivanju vrijednosti tvrdoće korišten je indentor u obliku četverostrane dijamantne piramide s kutem od 136° između stranica. Utiskivanjem indentora na površini uzorka stvara se otisak u obliku četverokuta s dijagonalama d_1 i d_2 (slika 51). Prednosti ove metode uključuju mogućnost mjerenja gotovo svih materijala uslijed utiskivanja dijamantom te čitljiviji otisak u odnosu na kružni otisak postignut Brinellovom metodom [2].



Slika 51: Mjerenje tvrdoće po Vickersu [2]

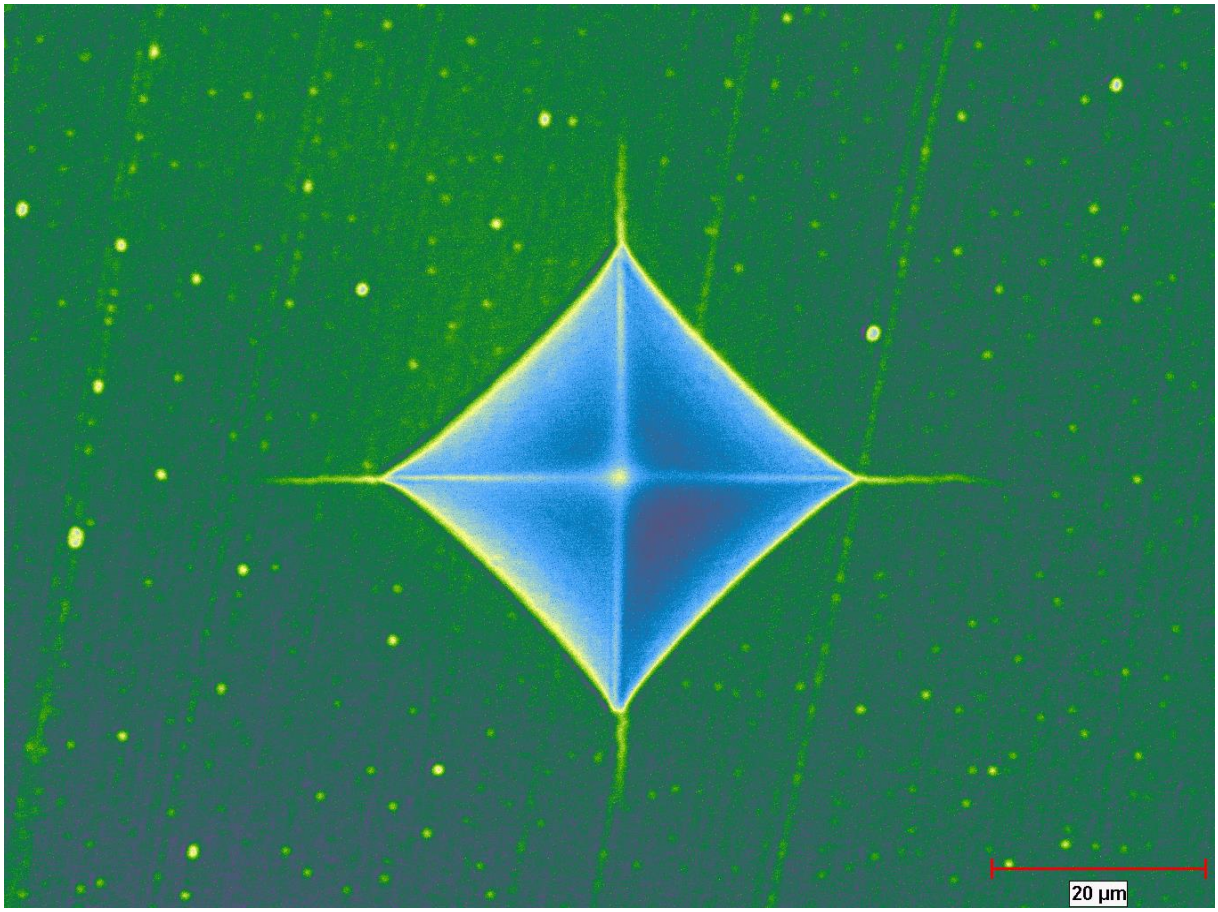
Tvrdoća po Vickersu funkcija je primijenjene sile i dijagonala otiska. Ovisno o primijenjenom opterećenje ispitivanje metode po Vickersu dijeli se na metodu makrotvrdoće (49 - 980 N), semitvrdoće (1,96 – 29,42 N) i mikrotvrdoće (0,098 - 0,981 N). Ovisnost tvrdoće o primijenjenoj sili i dijagonalama otiska opisana je sljedećim izrazom:

$$HV \approx 0{,}1891 \frac{F}{d^2}, \tag{5.5.}$$

pri čemu su:

- F – primijenjena sila, N,
- d – aritmetička sredina dijagonala d_1 i d_2, mm [2].

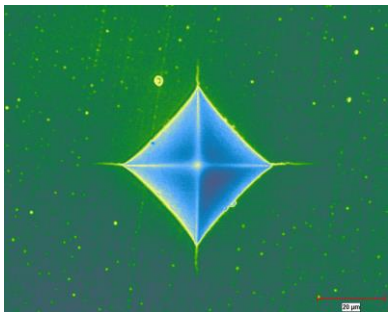
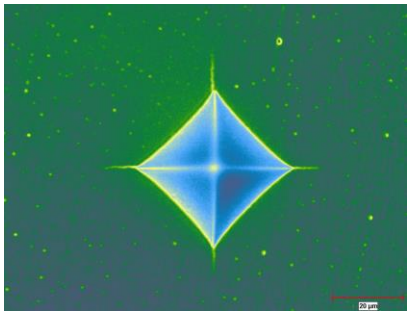
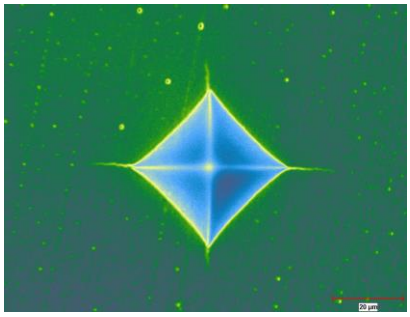
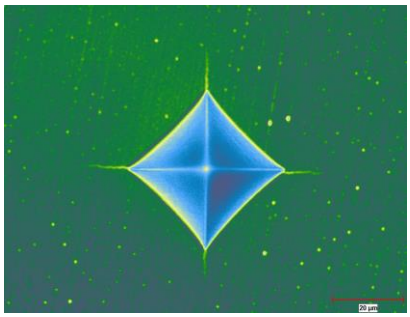
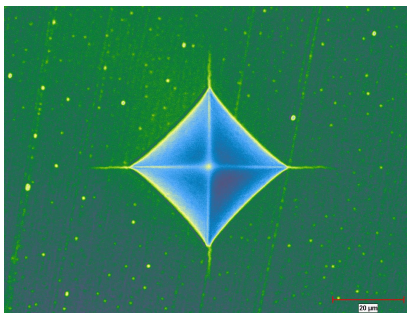
Ispitivanje tvrdoće i lomne žilavosti provedeno je pomoću refetentnog etalona tvrdoće proizvođača Zwick Roell, tip ZHVμ Micro Vickers Hardness Tester pri opterećenju indentacije od 19,61 N što odgovara mjernoj metodi HV2. Za analizu otisaka indentacije i mjerenje pukotina korišten je optički mjerni sustav tvrdomjera koji se sastoji od 4.0MP kamere i ZHμ.HD-S programskog paketa koji omogućava automatsko ili ručno mjerenje dijagonala u svrhu dobivanja vrijednosti tvrdoće. Ispitivanje tvrdoće provedeno je sukladno HRN EN ISO 6507-1:2018 pri sobnoj temperaturi. Primjer snimke otiska dobivenog ispitivanjem tvrdoće po Vickersu pri povećanju 500x prikazan je na slici 52 (WC-11Ni uzorak).



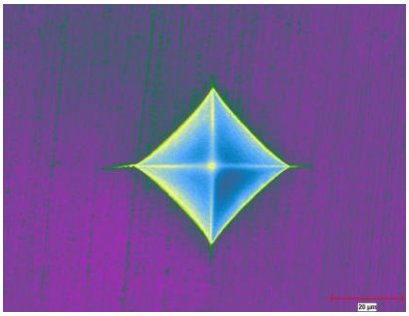
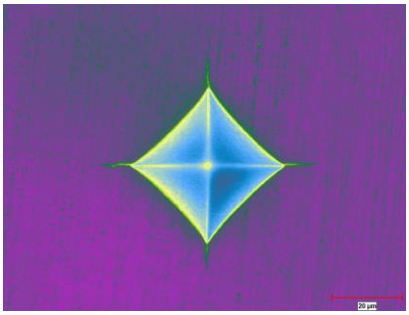
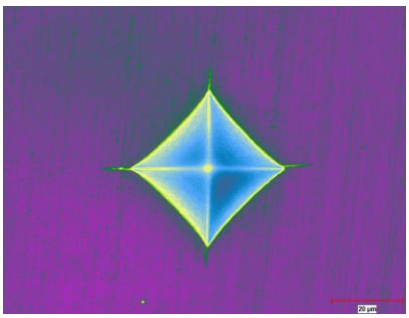
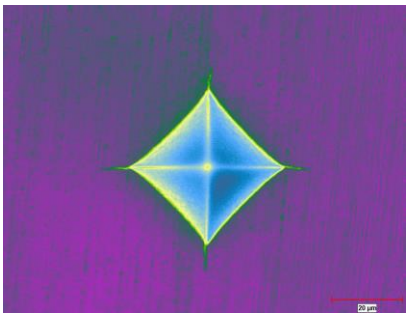
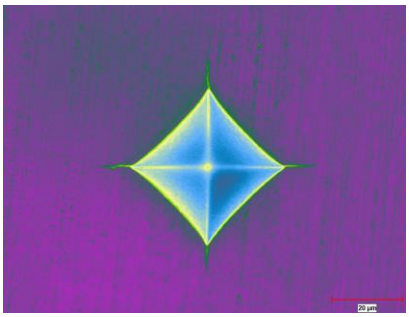
Slika 52: Primjer otiska ispitanog WC-11Ni uzorka pri povećanju 500x

Na oba uzorka izvršeno je 5 mjerenja tvrdoće. Za svako mjerenje je snimljena ispitna površina uzorka s otiskom pri povećanju 500x. Tablice 19 i 20 prikazuju rezultate mjerenja tvrdoće za WC-11Ni, odnosno WC-11Co uzorak s pripadajućim snimkama površina.

Tablica 19: Snimke otisaka i rezultati mjerenja tvrdoće WC-11Ni uzorka

Redni broj mjerenja	Snimka otiska pri povećanju 500x	d_1, µm	d_2, µm	HV2
1		44,9	44,9	1837
2		45,3	44,4	1844
3		44,8	44,6	1858
4		44,6	44,8	1858
5		44,8	44,8	1851

Tablica 20: Snimke otisaka i rezultati mjerenja tvrdoće WC-11Co uzorka

Redni broj mjerenja	Snimka otiska pri povećanju 500x	d_1, µm	d_2, µm	HV2
1		44,1	43,6	1930
2		43,6	43,8	1945
3		43,6	43,9	1938
4		43,9	43,8	1930
5		43,7	43,7	1945

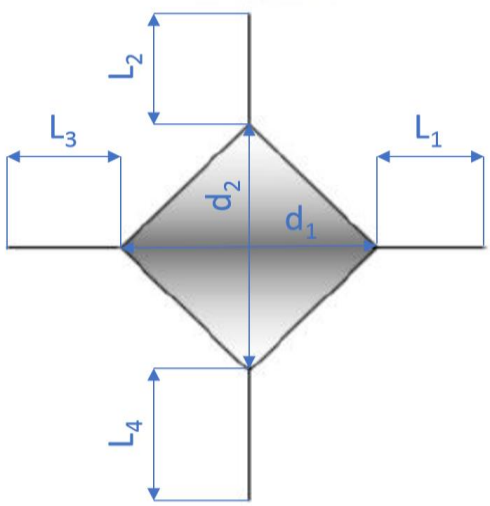
Usporedba rezultata mjerenja tvrdoće WC-11Ni i WC-11Co uzoraka prikazana je u tablici 21. Kod oba uzorka vidljiva je zanemariva razlika u minimalnoj i maksimalnoj vrijednosti tvrdoće što ukazuje na dobru ponovljivost mjerenja i isključuje mogućnost pojave slučajne pogreške pri ispitivanju. Također, mala rasipanja dokazuju homogenost mikrostrukture i izostanak mikrostrukturnih nepravilnosti. Prosječna vrijednost (aritmetička sredina) izmjerene Vickers tvrdoće WC-11Co tvrdog metala viša je za 88 HV2 u usporedbi s WC-11Ni tvrdim metalom. Valja naglasiti kako WC-11Ni tvrdi metal posjeduje ultra finu veličinu zrna. Vrijednosti tvrdoće tvrdog metala s Ni kao alternativnim vezivom mogle bi se približiti tvrdoći konvencionalnih WC-Co tvrdih metala dodatnim smanjenjem zrna karbidne faze ili dodatkom kubičnih karbida polaznim mješavinama.

Tablica 21: Usporedba tvrdoće WC-11Ni i WC-11Co

	HV2	
Redni broj mjerenja	**WC-11Ni**	**WC-11Co**
1	1837	1930
2	1844	1945
3	1858	1938
4	1858	1930
5	1851	1945
Minimalna vrijednost	1837	1930
Maksimalna vrijednost	1858	1945
Prosječna vrijednost	**1850**	**1938**

5.2.2. Ispitivanje lomne žilavosti po Palmqvistu

Otpornost materijala prema širenju pukotina naziva se lomna žilavost [43]. Utiskivanjem Vickers indentora u površinu ispitnog uzorka mogu se odrediti vrijednosti lomne žilavosti po Palmqvistu mjerenjem ukupne duljine pukotina. Kako je prethodno prikazano u tablicama 19 i 20, na vrhovima Vickersova otiska dolazi do pojave pukotina koje se nastale kao posljedica primijenjenog opterećenja HV2. Mjerenjem duljine pukotina je određena lomna žilavost oba uzorka. Slika 53 prikazuje karakteristike otiska i pukotina nastalih na vrhovima Vickersova otiska potrebnih za proračun lomne žilavosti po Palmqvistu [2].



Slika 53: Karakteristične veličine otiska za proračun žilavosti i lomne žilavosti [44]

Žilavost po Palmqvistu određena je sljedećim izrazom:

$$W_G = \frac{F}{T} = \frac{F}{L_1 + L_2 + L_3 + L_4}, \tag{5.6.}$$

pri čemu su:

- W_G – žilavost po Palmqvistu, N/mm,
- F – primijenjena sila, N
- T – ukupna duljina pukotina, μm
- L_1, L_2, L_3, L_4 – duljine pukotina Vickers otiska, μm [2].

Izraz za lomnu žilavost po Palmqvistu glasi:

$$W_k = A\sqrt{HV} \times \sqrt{W_G}, \tag{5.7.}$$

pri čemu su:

- W_k – lomna žilavost po Palmqvistu, MN/m$^{3/2}$,
- A – konstanta (A = 0,0028)
- HV – tvrdoća po Vickersu (HV = 9,81 HV2), N/mm^2 [2].

Tablica 22 prikazuje izračunate vrijednosti žilavosti i lomne žilavosti po Palmqvistu pomoću prethodno izmjerenih i izračunatih veličina. W_{Gsr} predstavlja srednju vrijednost žilavosti po Palmqvistu, dok je W_{ksr} oznaka za srednju vrijednost lomne žilavosti po Palmqvistu.

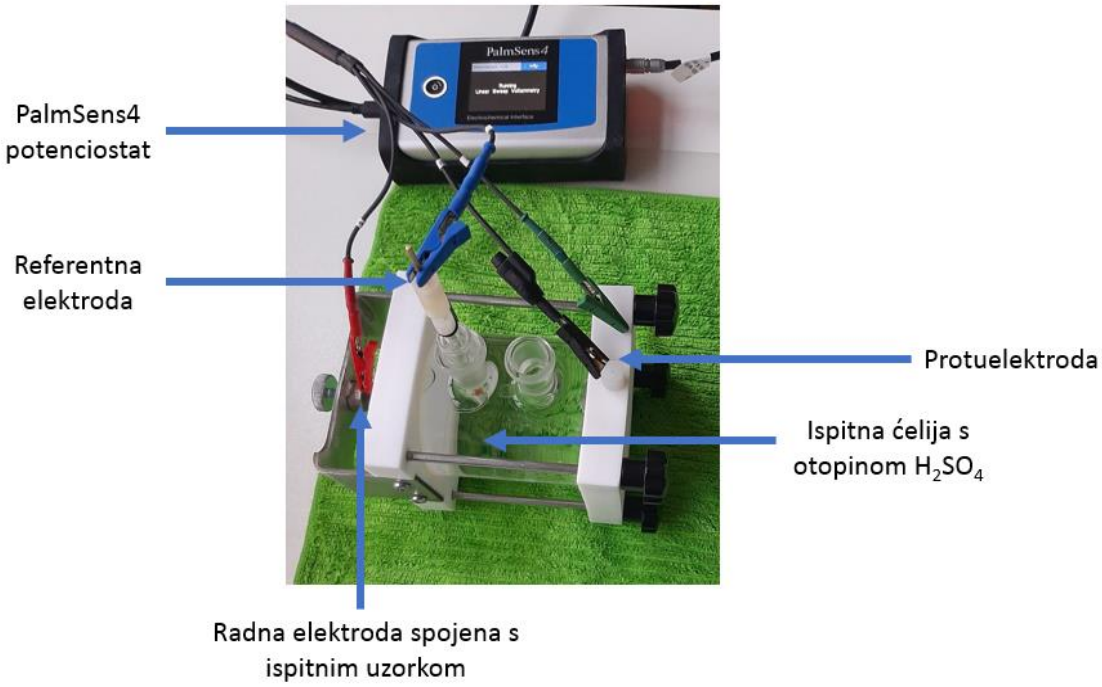
Tablica 22: Proračun žilavosti i lomne žilavosti uzoraka

Uzorak		L_1, µm	L_2, µm	L_3, µm	L_4, µm	T, µm				
	1	14,4	7,7	9,7	8,5	40,3				
	2	9,2	11,5	9,5	7,3	37,5				
	3	14,8	7,2	13,9	6,5	42,4				
	4	12,4	10,7	13,9	8,3	45,3				
	5	14,4	9,5	11,7	8,3	43,9				
WC-11Ni		d_1, µm	d_2, µm	d, µm	F, N	HV2	W_G, N/mm	**W_{Gsr}, N/mm**	W_k, MN/m$^{3/2}$	**W_{ksr}, MN/m$^{3/2}$**
	1	44,9	44,9	44,9	19,61	1837	486,70		8,292	
	2	45,3	44,4	44,9	19,61	1844	523,04		8,613	
	3	44,8	44,6	44,7	19,61	1858	462,59	**470,42**	8,130	**8,175**
	4	44,6	44,8	44,7	19,61	1858	432,98		7,866	
	5	44,8	44,8	44,8	19,61	1851	446,79		7,975	
		L_1, µm	L_2, µm	L_3, µm	L_4, µm	T, µm				
	1	7,2	4,1	9,7	6,0	27,0				
	2	9,0	8,2	9,2	7,3	33,7				
	3	8,0	6,5	8,0	5,6	28,1				
	4	6,7	5,5	7,7	7,8	27,7				
	5	8,9	8,0	9,4	7,4	33,7				
WC-11Co		d_1, µm	d_2, µm	d, µm	F, N	HV2	W_G, N/mm	**W_{Gsr}, N/mm**	W_k, MN/m$^{3/2}$	**W_{ksr}, MN/m$^{3/2}$**
	1	44,1	43,6	43,9	19,61	1930	726,44		10,384	
	2	43,6	43,8	43,7	19,61	1945	582,02		9,331	
	3	43,6	43,9	43,8	19,61	1938	698,01	**659,32**	10,200	**9,900**
	4	43,9	43,8	43,9	19,61	1930	708,09		10,252	
	5	43,7	43,7	43,7	19,61	1945	582,02		9,331	

Vrijednosti žilavosti i lomne žilavosti po Palmqvistu pokazuju kako unatoč višim vrijednostima tvrdoće WC-11Co posjeduje i bolju žilavost. Uslijed različitih veličina pukotina rasipanja vrijednosti žilavosti i lomne žilavosti značajnija su od rasipanja vrijednosti tvrdoće. Kako bi se lomna žilavost promatranih uzoraka potvrdila, potrebno bi bilo izvesti dodatna mjerenja te primijeniti statističku analizu u svrhu otkrivanja slučajnih i sustavnih pogreška prilikom mjerenja.

5.3. Ispitivanje korozijske postojanosti

Ispitivanja korozijske postojanosti provedena u ovom radu pripadaju skupini elektrokemijskih ispitivanja istosmjernom strujom, DC tehnikama. Provedeno je ispitivanje elektropotencijala korozije (E_{corr}), određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije i Tafelova ekstrapolacija za oba uzorka. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za metalurgiju praha Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Slika 54 prikazuje sustav za ispitivanje korozijske postojanosti koji uključuje ispitnu ćeliju s elektrodama i uzorkom te potenciostat. Ispitna ćelija povezana je s PalmSens4 potenciostatom koji uz pripadajući softver bilježi i analizira rezultate ispitivanja korozijske postojanosti. Pritom se dobivaju grafički prikazi polarizacije struja – napon na temelju kojih se procjenjuje utjecaj elektrolita na uzorak.



Slika 54: Sustav za ispitivanje korozijske postojanosti

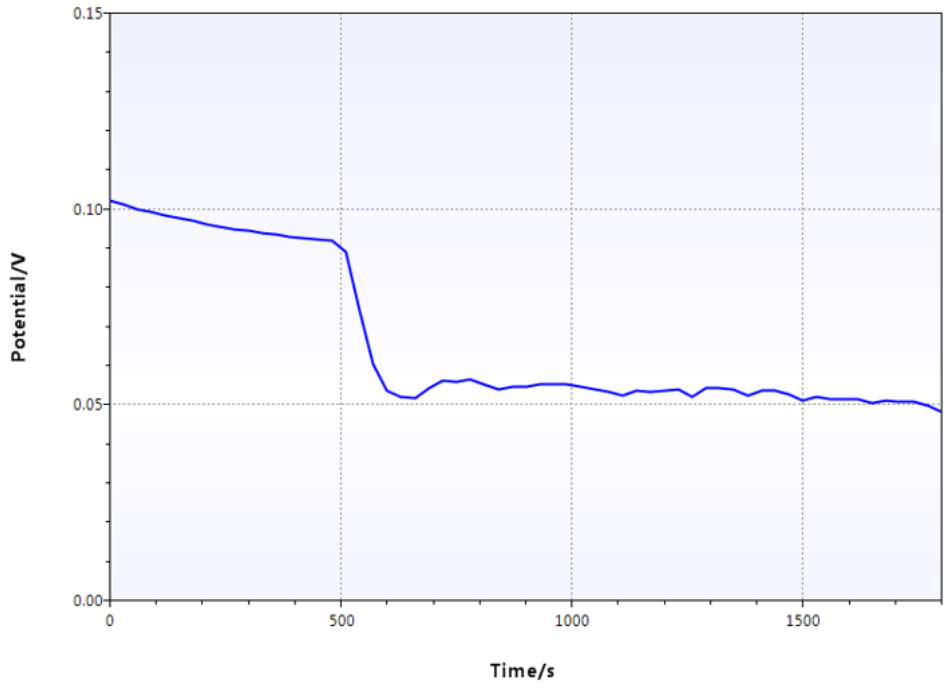
Potenciostat PalmSens4 spojen je s ispitnom ćelijom preko radne elektrode koju predstavljaju WC-11Ni ili WC-11Co ispitni uzorci, referentne elektrode i protuelektrode od korozijski postojanog materijala. Površina radne elektrode (ispitnog uzorka) iznosa 1 cm^2 izložena je djelovanju elektrolita. Uloga referentne elektrode je mjerenje potencijala radne elektrode pomoću usporedbe s njenim poznatim potencijalom. Za referentnu elektrodu korištena je

Ag/AgCl/3.5 M KCl elektroda, standardnog potencijala + 0,205 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Referentna elektroda dovedena je na udaljenost 1 mm od ispitnog uzorka preko Lugginovog mosta koji se koristi kako bi se smanjio otpor elektrolita. Protuelektrodama od platine zatvoren je strujni krug, a osim platine koriste se i grafitne protuelektrode [45]. Ispitivanja su provedena u kiselom mediju, korištena je 96% H_2SO_4, vrijednost pH=0,6.

5.3.1. Ispitivanje elektropotencijala korozije (E_{corr})

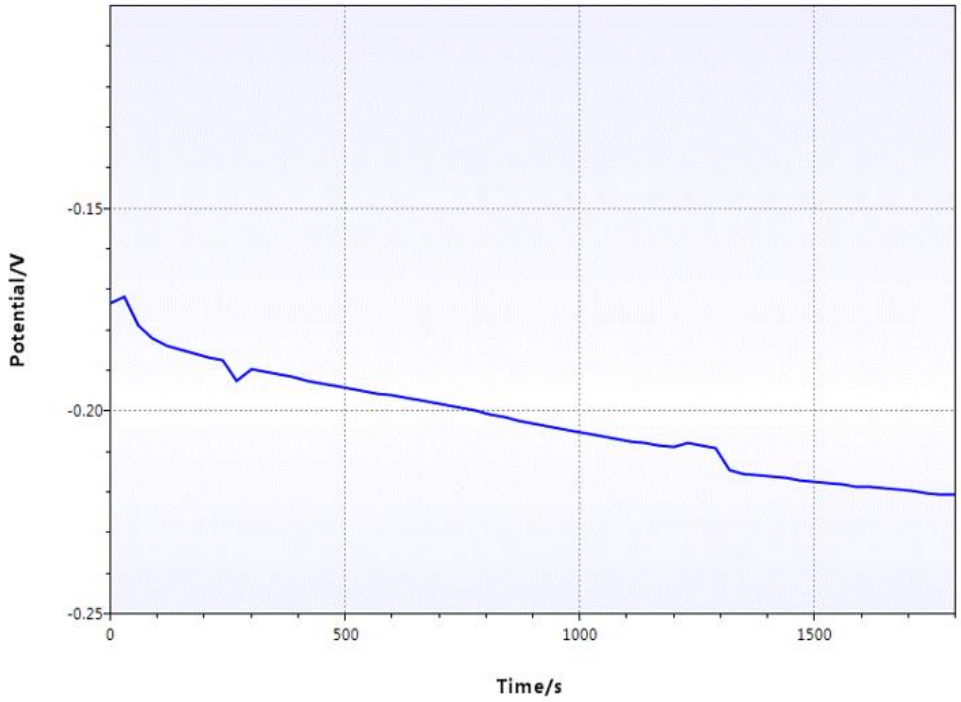
Ispitivanje elektropotencijala korozije sastoji se od uranjanja radne elektrode u elektrolit i praćenja razlike korozijskog potencijala (E_{corr}) između referentne i radne elektrode u ovisnosti o vremenu pri čemu je strujni krug između radne elektrode i protuelektrode otvoren. Dobivene vrijednosti E_{corr} upućuju na stabilnost radne elektrode ukoliko su pozitivne, nestabilnost (otapanje materijala) ukoliko su negativne te stvaranje otpornog filma na površini ukoliko se vrijednosti mijenjaju prema pozitivnim [45].

Slike 55 i 56 prikazuju dijagrame ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu. Ispitivanje korozijskog potencijala izvršeno je u trajanju od 30 minuta po uzorku pri čemu je interval između izmjerenih vrijednosti 30 sekundi.



Slika 55: Mjerenje korozijskog potencijala WC-11Ni uzorka

Korozijski potencijal WC-11Ni uzorka pozitivan je tijekom svih 30 minuta ispitivanja. Uslijed izloženosti H_2SO_4 korozijski potencijal se neznatno mijenja, dolazi do smanjenja s početnih 0,10V na konačnih 0,05V. Pozitivne vrijednosti ukazuju da je radna elektroda, uzorak WC-11Ni, stabilna te da nije nastupilo otapanje materijala.



Slika 56: Mjerenje korozijskog potencijala WC-11Co uzorka

WC-11Co uzorak poprima negativne vrijednosti korozijskog potencijala za cjelokupno trajanje ispitivanja. Tijekom ispitivanja korozijski potencijal mijenja se s manje negativnih vrijednosti s početnih -0,17V, do više negativnih, na konačnih -0,22V. Negativne vrijednosti korozijskog potencijala ukazuju da je pri uranjanju u elektrolit nastupila korozija uzorka.

5.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora (R_p) metodom linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije podrazumijeva polarizaciju u užem području potencijala od -20 mV do 20 mV. Primjenom metode linearne polarizacije površina uzorka se ne razara pa se ova metoda smatra nedestruktivnom. Mjera polarizacijskog otpora definira se kao promjena potencijala podijeljena s promjenom električne struje linearnog područja. S povećanjem polarizacijskog otpora povećava se korozijska postojanost materijala u elektrolitu. Jednadžba po kojoj se računa polarizacijski otpor glasi:

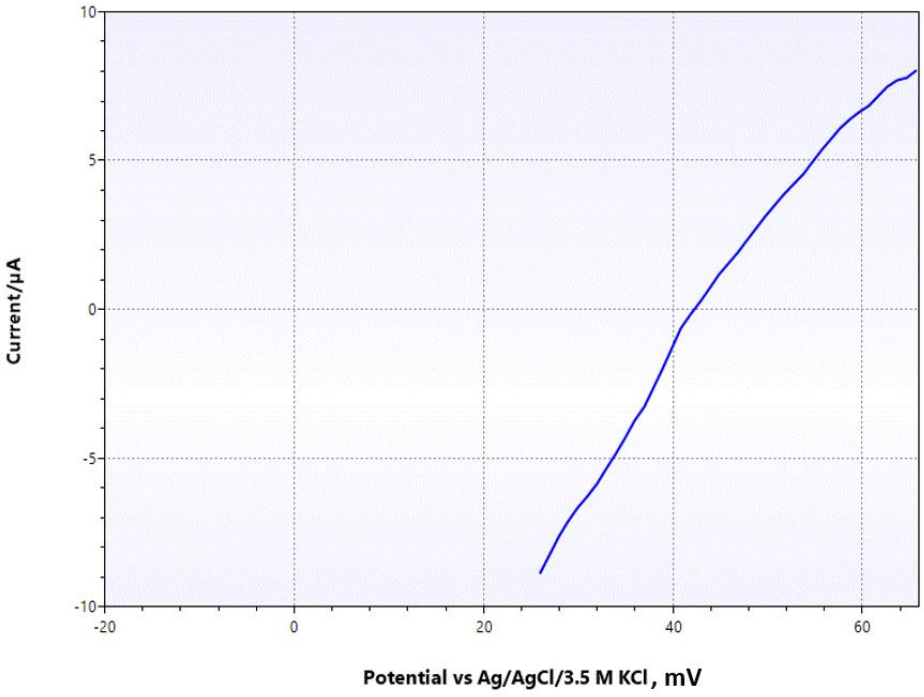
$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I}, \tag{5.8.}$$

pri čemu su:

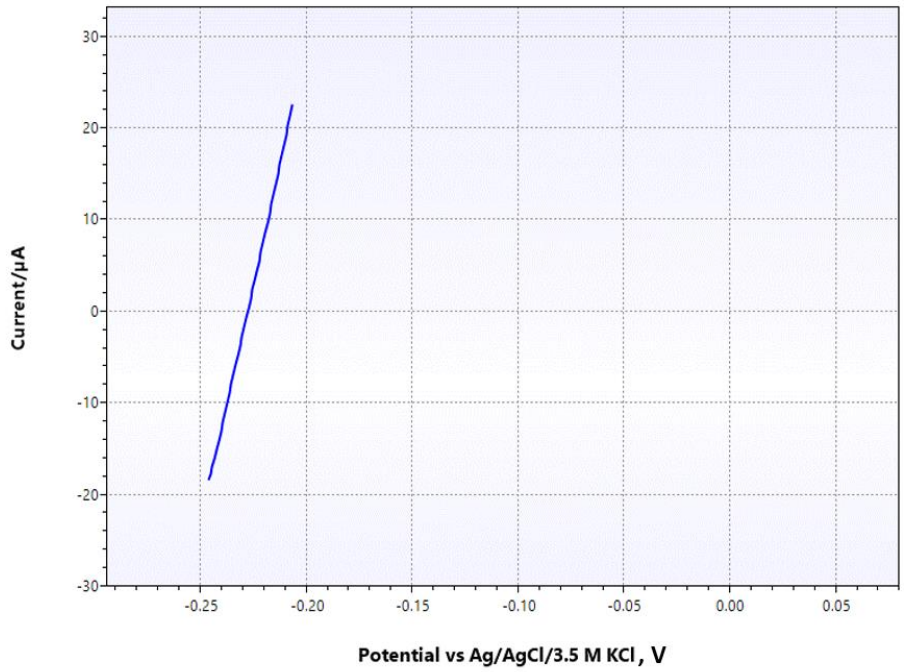
- R_p – polarizacijski otpor, kΩ cm^2,
- S – površina radne elektrode izložena elektrolitu, cm^2,
- ΔE – razlika potencijala, mV,
- I – jakost električne struje, μA [45].

Slike 57 i 58 prikazuju dijagrame izmjerenih vrijednosti potencijala i električne struje za WC-11Ni i WC-11Co metodom linearne polarizacije. Pomoću proizvoljno odabranih vrijednosti jakosti struje i potencijala u linearnom području krivulje izračunati su polarizacijski otpori za oba uzorka pomoću formule 5.8. (tablica 23).

Viša vrijednost polarizacijskog otpora u iznosu od 2,11 kΩ cm^2 i veća otpornost ispitnog uzorka u elektrolitu određena je za WC-11Ni uzorak. *R*p je dvostruko viši u odnosu na WC-11Co uzorak što potvrđuje selektivno izlučivanje Co matrice u kiselom mediju.



Slika 57: Dijagram polarizacijske krivulje WC-11Ni uzorka



Slika 58: Dijagram polarizacijske krivulje WC-11Co uzorka

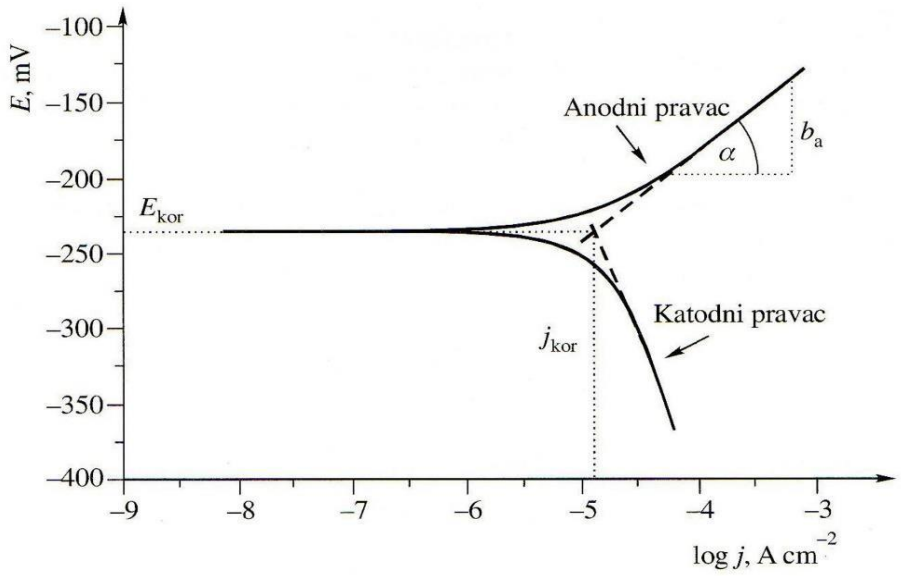
Tablica 23: Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije

Uzorak	1. proizvoljno odabrano mjerenje		2. proizvoljno odabrano mjerenje				
	I, 10^{-6} A	E, mV	I, 10^{-6} A	E, mV	ΔI, 10^{-6} A	ΔE, mV	$\boldsymbol{R_p}$, **kΩ cm²**
WC-11Ni	-5,403	32,93	5,366	55,74	10,769	22,81	**2,11**
WC-11Co	-9,982	-237,23	10,622	-217,38	20,604	19,85	**0,96**

5.3.3. Tafelova ekstrapolacija

Tafelova ekstrapolacija utemeljena je na Butler – Volmerovoj jednadžbi elektrokemijske kinetike. Pomoću navedene jednadžbe iskazana je gustoća struje koja prolazi kroz granicu faza gdje se zbivaju po jedna anodna i katodna reakcija. Iz Butler – Volmerove jednadžbe izvode se izrazi za nagib anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

Nakon ispitivanja katodnom i anodnom polarizacijom u širokom području rezultati ispitivanja se prikazuju u logaritamskom obliku te se u sjecištu anodnih i katodnih pravaca određuju korozijski potencijal i gustoća struje. Zatim se određuju nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca pomoću kojih se određuje brzina korozije (slika 59) [45].



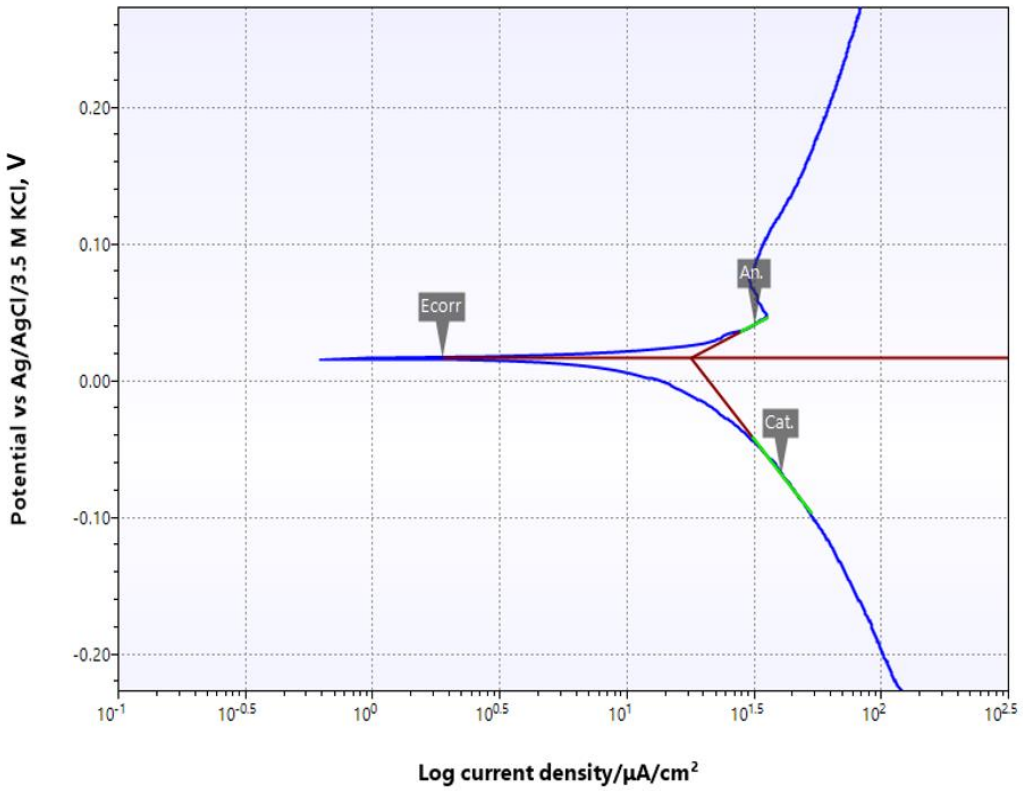
Slika 59: Princip Tafelove ekstrapolacije [45]

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 24, dok su Tafelovi dijagrami obrađeni pomoću računalnog softvera PSTrace 5.6. i prikazani na slikama 60 i 61. Izračunati su polarizacijski otpor, nagib anodnog Tafelovog pravca, nagib katodnog Tafelovog pravca, gustoća korozijske struje te brzina korozije.

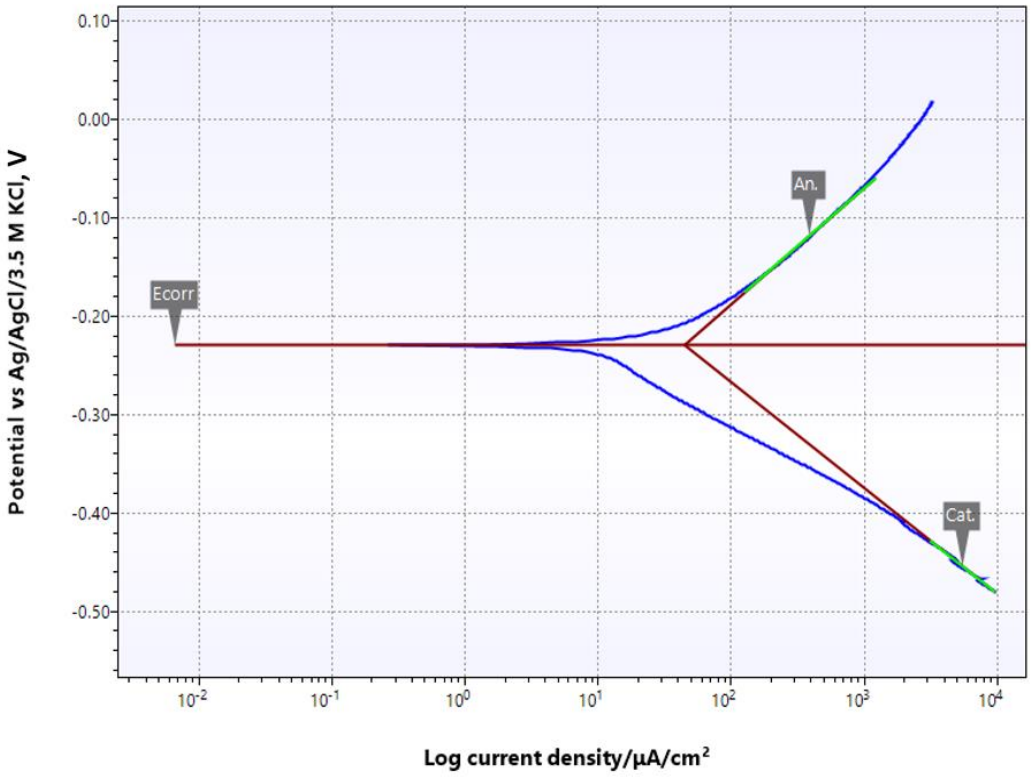
Prema rezultatima dobivenih pomoću softvera polarizacijski otpor WC-11Ni uzorka gotovo je trostruko veći od polarizacijskog otpora WC-11Co uzorka. Gustoća korozijske struje WC-11Co uzorka značajno je veća od one WC-11Ni uzorka. Shodno tome brzina korozije WC-11Co uzoraka znatno je veća od brzine korozije WC-11Ni uzoraka što potvrđuje bolju korozijsku postojanost tvrdog metala s Ni kao alternativnim vezivom.

Tablica 24: Rezultati ispitivanja metodom Tafelove ekstrapolacije

Uzorak	**Polarizacijski otpor, Ω cm^2**	**Nagib anodnog Tafelovog pravca, V/dek**	**Nagib katodnog Tafelovog pravca, V/dek**	**Gustoća korozijske struje, µA/cm^2**	**Brzina korozije, mm/god**
WC-11Ni	1610	0,089	0,241	17,6	0,318
WC-11Co	546,7	0,118	0,108	45,0	0,822



Slika 60: Tafelov dijagram s obradom rezultata WC-11Ni uzorka



Slika 61: Tafelov dijagram s obradom rezultata WC-11Co uzorka

6. ZAKLJUČAK

U radu su uvodno opisane osnove o metalurgiji praha i tvrdim metalima. Zatim je objašnjena potreba za korištenjem alternativnih veziva. U radu je prikazan pregled različtih alternativnih veziva te njihovih svojstava u tvrdim metalima kao i trenutna komercijalna primjena tvrdih metala s alternativnim vezivima. U eksperimentalnom dijelu rada ispitani su mikrostruktura, mehanička svojstva te korozijska postojanost WC-11Ni i WC-11Co uzoraka tvrdih metala.

Analiza mikrostrukture obuhvaća ispitivanje poroznosti, analizu nagrižene površine te određivanje veličine karbidnih zrna. Ispitivanjem poroznosti utvrđeno je da WC-11Ni uzorak sadrži veću poroznost (A04-A06) od WC-11Co (A00-A02). Analizom nagrižene površine nije pronađena štetna η – faza ni u jednom uzorku. Određivanjem veličine karbidnih zrna nakon sinteriranja ustanovljena je ultra fina struktura pri čemu WC-11Co sadrži nešto veću prosječnu vrijednost uslijed lokalnog rasta zrna.

Usporedbom mehaničkih svojstava ispitanih uzoraka potvrđeno je da WC-11Co uzorak posjeduje više vrijednosti tvrdoće i lomne žilavosti. Tvrdoća WC-11Co u prosjeku je viša za 88HV2, dok su vrijednosti žilavosti i lomne žilavosti više za otprilike 20 % što potvrđuje lošija mehanička svojstva WC-11Ni. Pretpostavka je da se razlika u mehaničkim svojstvima može smanjiti postizanjem nanostrukturiranog WC-Ni sustava veličine WC zrna manjeg od 200 nm i dodatkom kubičnih karbida.

Ispitivanja korozijske postojanosti potvrdila su da WC-11Ni posjeduje superiorna elektrokemijska svojstva u odnosu na WC-11Co u kiselom mediju. Pri ispitivanju korozijskog potencijala utvrđeno je da je potencijal WC-11Ni stabilan (uzorak ne korodira) pri uranjanju u H_2SO_4, dok je potencijal WC-11Co nestabilan i pojavljuje se korozija. Određivanjem polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije također je potvrđena značajna razlika u korozijskoj postojanosti. Viša vrijednost polarizacijskog otpora R_p na proizvoljno odabranim točkama određena je za WC-11Ni uzorak. Metoda Tafelove ekstrapolacije potvrdila je znatno bolju korozijsku postojanost WC-11Ni uzorka. Brzina korozije WC-Ni uzorka iznosi 0,318 mm/godišnje, a WC-Co 0,822 mm/godišnje u 96% H_2SO_4.

U bližoj budućnosti istraživanjima će se potvrditi daljnji zaključci o tvrdim metalima s alternativnim vezivima čime će se potencijalno postići njihova šira komercijalna primjena.

LITERATURA

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

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

[3] „Material Choices with Powder Metallurgy“. https://www.pickpm.com/white-papers/material-choices-powder-metallurgy/ (pristupljeno ožu. 09, 2020).

[4] „Blackestone“. http://www.blackestone.com/bstone_product/cutting-tools/ (pristupljeno ruj. 09, 2020).

[5] Ortner, H.M., Ettmayer, P., Kolaska, H., „The History of the Technological Progress of Hard Metals“, *Zhuzhou International Conference on Cemented Carbides*, 2012.

[6] „Henri Moissan“. https://en.wikipedia.org/wiki/Henri_Moissan (pristupljeno lis. 09, 2020).

[7] Kolaska, H., „Hartmetall - gestern, heute und morgen“, sv. Metall 12/2007, 2007.

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

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

[10] 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.

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

[12] 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.

[13] 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.

[14] „Cobalt Institute, Cobalt Uses“. https://www.cobaltinstitute.org/hard-metal.html (pristupljeno lis. 31, 2020).

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

[16] „Cobalt and you, Working with cobalt: Are you at risk?“ www.hse.gov.uk/pubns/indg442.htm (pristupljeno lis. 31, 2020).

[17] „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 stu. 08, 2020).

[18] 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.

[19] 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.

[20] 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.

[21] 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.
[22] 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.
[23] 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.
[24] 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.
[25] 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.
[26] 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.
[27] 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.
[28] 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.
[29] 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.
[30] 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.
[31] 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.
[32] „Solutions for the food industry“, 2019. https://www.ceratizit.com/en/products/wear-protection/list/detail/product-detail/food-industry/ (pristupljeno stu. 08, 2020).
[33] „Premium carbide for biocompatible tools in medical and dental technology“, 2019. https://www.ceratizit.com/en/products/wear-protection/list/detail/product-detail/health-industry/ (pristupljeno stu. 08, 2020).
[34] „Premium products for the oil and gas industry“, 2018. https://www.ceratizit.com/en/products/wear-protection/list/detail/product-detail/oil-industry/ (pristupljeno stu. 10, 2020).
[35] „Hard material solutions by CERATIZIT, Complete programme, Wear parts“, 2015. https://www.ceratizit.com/en/products/wear-protection/list/detail/product-detail/mining-industry/ (pristupljeno stu. 08, 2020).
[36] Aleksandrov Fabijanić, T., Kurtela, M., Škrinjarić, I., Pötschke, J., Mayer, M., „Electrochemical Corrosion Resistance of Ni and Co Bonded Near-Nano and Nanostructured Cemented Carbides“, *Metals 2020, 10, 224*, 2020.
[37] „ZHVμ Micro Vickers hardness tester“. https://www.zwickroell.com/en/vickers-hardness-testers/zhv (pristupljeno stu. 10, 2020).
[38] „ISO 4505:1978, Hardmetals -Metallographic determination of porosity and uncombined carbon“. 1978.

[39] Roebuck, B., Gee, M., Bennett, E.G., Morrell, R., *Measurement Good Practice Guide No. 20, Mechanical Tests for Hardmetals*. Centre for Materials Measurement and Technology, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, Ujedinjeno Kraljevstvo, 1999.
[40] Vander Voort, G.F., „Introduction to Stereology and Quantitative Metallography, Measurement of Grain Size“.
[41] „Nickel“. https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel (pristupljeno stu. 14, 2020).
[42] „Cobalt“. https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt (pristupljeno stu. 14, 2020).
[43] Perković, M., „Utjecaj uvjeta ispitivanja na udarni rad loma“, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
[44] Aleksandrov Fabijanić, T., Ćorić, D., Šnajdar Musa, M., Sakoman, M., „Vickers Indentation Fracture Toughness of Near-Nano and Nanostructured WC-Co Cemented Carbides“, *Metals 2017, 7, 143*.
[45] Majdak, I., „Korozijska postojanost nanostrukturiranih tvrdih metala“, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

PRILOZI

I. CD-R disc